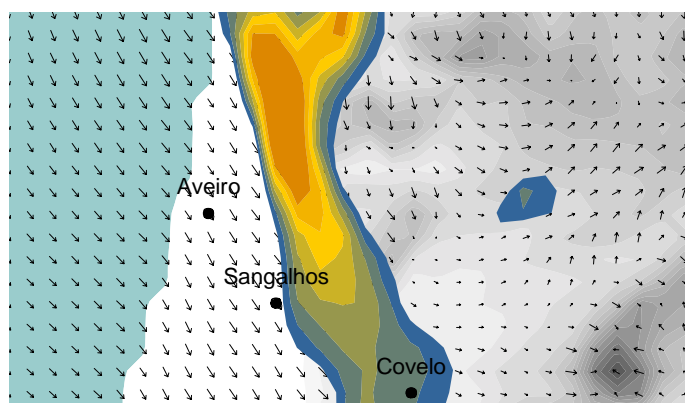




**Maria Alexandra
Castelo Sobral
Monteiro**

Poluição atmosférica na região de Aveiro: modelação de mesoscala e sua validação





**Maria Alexandra
Castelo Sobral
Monteiro**

**Poluição atmosférica na região de Aveiro:
modelação de mesoscala e sua validação**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Poluição Atmosférica, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Isabel Miranda, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

o júri

Presidente

Professor Doutor Carlos Alberto Diogo Soares Borrego
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Vogais

Professora Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro (orientadora)

Professora Doutora Maria da Conceição Machado Alvim Ferraz
Professora Auxiliar da Faculdade de Engenharia do Porto

Professora Doutora Cecília Loff Pereira Sérgio da Costa Gomes
Investigadora Principal da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

agradecimentos

Ao GEMAC (Grupo de Emissões, Modelação e Alterações Climáticas) que me acompanhou e possibilitou a realização deste trabalho. Em especial à Professora Ana Isabel Miranda e ao Professor Carlos Borrego pelo seu apoio e orientação. A todos os colegas do Grupo de Investigação que me acompanharam neste trajecto, e em particular à Ana Cristina, Oxana, Myriam e Anabela pelo seu contributo directo e sugestões decisivas à conclusão deste trabalho. Também uma palavra de apreço ao Jorge, à Liliana, Pedro e Achim pela sua disponibilidade, paciência, amizade e boa-disposição!

Ao Professor Casimiro Pio, Professora Teresa Nunes e às alunas de projecto, Elisabete e Antónia, que tornaram possível a realização da campanha experimental de base deste trabalho e pela disponibilização de todos os dados experimentais.

Saliente-se que a realização desta tese não teria sido possível sem o contributo financeiro da AFLOPS pelo projecto LIFE Ambiente e da Universidade de Aveiro pelo projecto SPREAD (Contrato UA/3.88.3/8010). Aos meus pais, à minha tia e à minha irmã.

resumo

A gestão e controlo da qualidade do ar, quer ao nível regional, quer ao nível da mesoscala tem-se revelado uma tarefa complexa onde a investigação científica desempenha um papel fundamental. Assim, neste trabalho desenvolveu-se um estudo detalhado sobre a qualidade do ar, mais especificamente sobre o ozono troposférico, na região de Aveiro.

Para isso foi implementado e validado com dados experimentais medidos na região de estudo, um sistema numérico adaptado à simulação do transporte, dispersão e remoção de poluentes, incluindo a produção de ozono, em condições de circulações de mesoscala - Sistema MAR IV.

A primeira parte deste trabalho reflecte o estado actual dos conhecimentos sobre a poluição fotoquímica, mais propriamente os seus mecanismos e a sua modelação, incluindo-se a descrição detalhada do sistema implementado e respectivos modelos integrantes.

A campanha experimental realizada no âmbito do Centro das Zonas Costeiras e do Mar (CZCM), e a aplicação do sistema MAR IV permitiram aprofundar o conhecimento dos padrões de produção e transporte do ozono troposférico na Região de Aveiro, tendo-se confirmado o papel crucial desempenhado pelas circulações de mesoscala (brisa marítima) em todo o processo através dos resultados do modelo que apresentam uma boa concordância com os dados observados. Confirmou-se ainda a hipótese de produção e transporte de ozono para o interior da região em estudo com origem nas áreas urbanas do Porto e de Aveiro.

O processo de avaliação do Sistema MAR IV à região de Aveiro compreendeu ainda a intercomparação com outro sistema de modelos (MEMO-MARS) e algumas aplicações idealizadas que permitiram verificar o contributo relativo dos diversos grupos de fontes emissoras para a produção de ozono na região, indicando como principal actividade poluidora os transportes rodoviários, seguidos das grandes fontes emissoras industriais.

O estudo aqui apresentado constitui um contributo inovador e fundamental para o avanço do conhecimento do padrão de produção e transporte do ozono troposférico na Região de Aveiro, especialmente para condições típicas e críticas de Verão.

abstract

At a mesoscale and regional scale, the air quality control and management is a complex task in which the scientific investigation owns a fundamental role. In this work a detailed study of air quality, or more specifically, of the tropospheric ozone at Aveiro Region has been done. Due to this purpose, a numerical system - MAR IV System -, adapted to simulate the transport, dispersion and ozone production under mesoscale circulations has been developed and validated with experimental data acquired in the Aveiro Region.

The first part of this work deals with the state of the art knowledge of photochemical pollution, its mechanisms and modelling. A detailed description of both the implemented system and respective model components, and the field campaign is introduced. The modelling system is evaluated with the observed field campaign data in the study area. It is also applied to the Lisbon region and intercompared with an other mesoscale modelling system called MEMO/MARS. In all these cases, the model results show a good agreement to the observed data.

The experimental campaign and the application of the MAR IV system allows a better knowledge of the tropospheric ozone production and transport patterns at Aveiro Region, confirming the crucial role played by the mesoscale circulations (namely the sea breeze) in all processes. The ozone transport from the polluted urban areas of Porto and Aveiro to the inland part of the modelled domain is also identified and validated.

Moreover, the application of the MAR IV system to different emission scenarios allows the identification of the different emission group contributions to the ozone levels within the domain. It is shown that road transport is the main pollutant activity in this region, followed by the large industrial sources.

This study is a fundamental and innovating contribution to the knowledge of the production patterns and transport processes of the tropospheric ozone at Aveiro Region, especially for summer typical conditions.

Índice

1	INTRODUÇÃO	1
2	A POLUIÇÃO FOTOQUÍMICA NAS ZONAS COSTEIRAS	5
2.1	CIRCULAÇÕES ATMOSFÉRICAS DE MESOSCALA	6
2.1.1	Aspectos gerais	6
2.1.2	Transporte vertical e horizontal de ozono	9
2.2	PRODUÇÃO FOTOQUÍMICA DE OZONO	12
2.2.1	O ozono troposférico e seus precursores	12
2.2.2	Mecanismos de produção e remoção de ozono	15
2.3	ENQUADRAMENTO LEGAL	22
3	SISTEMA DE MODELOS MAR-IV	27
3.1	MODELO MESOMETEOROLÓGICO SAIMM	28
3.1.1	Descrição do modelo	28
3.1.2	Formulação do modelo	28
3.2	MODELO FOTOQUÍMICO UAM-IV	32
3.2.1	Formulação do modelo	33
3.2.2	O mecanismo reactivo químico	35
4	CAMPANHA EXPERIMENTAL CZCM – AR	37
4.1	OBJECTIVOS E DESCRIÇÃO DA CAMPANHA	37
4.2	ESTRUTURA DA CAMPANHA	38
4.2.1	Localização e caracterização das estações no domínio de estudo	38
4.2.2	Condições sinópticas existentes durante o período da campanha	43
4.3	TRATAMENTO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	46
4.3.1	Dados meteorológicos	46
4.3.2	Dados de qualidade do ar	53
5	AValiação DO SISTEMA MAR-IV	59
5.1	BASE DE DADOS DE EMISSÕES – POLAR2	60
5.2	VALIDAÇÃO FACE A DADOS REAIS	64
5.2.1	Componente mesometeorológica	65
5.2.2	Componente fotoquímica	71
5.3	INTERCOMPARAÇÃO COM O SISTEMA DE MODELOS MEMO-MARS	79
5.4	APLICAÇÕES TESTE	81
6	CONCLUSÕES	89
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
	ANEXOS	101

Lista de Figuras

Figura 2.1. Esquema de uma circulação de brisa de mar (a) e de terra (b).....	7
Figura 2.2. Estrutura da baixa troposfera (Stull, 1988).....	10
Figura 2.3. Emissões antropogénicas de NO _x por actividade, em 1990, para cada um dos Estados Membros da União Europeia (EEA, 1998).....	13
Figura 2.4. Emissões antropogénicas de COVNM por actividade, em 1990, para cada um dos Estados Membros da União Europeia (EEA, 1998).....	14
Figura 2.5. Emissões antropogénicas de NO _x e COVNM nos países da União Europeia (EEA, 1998).	15
Figura 2.6. Ciclo de oxidação do CO e CH ₄ (Ravishankara, 1988).....	17
Figura 2.7. Esquema simplificado da produção de ozono e outros oxidantes, a partir do CO e COV e na presença de NO _x (Trainer, 1992).....	19
Figura 2.8. Concentrações médias de ozono no Verão simuladas usando emissões de 1990 e meteorologia de 5 Verões (1989, 1990, 1992, 1993 and 1994) (Simpson <i>et al.</i> , 1997).	20
Figura 2.9. Diagrama de isopletras de valores máximos de O ₃ obtidos a partir de diferentes concentrações iniciais de NO _x e COV recorrendo ao "standard EKMA model" (Zannetti, 1997).	21
Figura 2.10. Distância (em %) entre as emissões actuais (1999) dos precursores de ozono (NO _x e COVNM) e os valores a alcançar em 2010 (indicados pela Directiva dos Tectos de Emissões Nacionais) (EEA, 2002).....	25
Figura 3.1. Representação esquemática do Sistema MAR-IV.....	27
Figura 4.1. Localização das estações de monitorização.....	39
Figura 4.2. Localização da estação de monitorização de Aveiro/Lota.....	41
Figura 4.3. Localização da estação de monitorização de Sangalhos.....	42
Figura 4.4. Localização da estação de monitorização do Covelo.....	43
Figura 4.5. Cartas de pressão à superfície (a) e de altura de geopotencial a 500 hPa (b) em 24 de Junho de 2001 às 12 UTC (Universal Time Coordinate) (URL1,2).....	44
Figura 4.6. Cartas de pressão à superfície (a) e de altura de geopotencial a 500hPa (b) em 28 de Junho de 2001 às 12 UTC.....	45
Figura 4.7. Cartas de pressão à superfície (a) e de altura de geopotencial a 500 hPa (b) em 1 de Julho de 2001 às 12 UTC.....	45
Figura 4.8. Cartas de pressão à superfície (a) e de altura de geopotencial a 500 hPa (b) em 2 de Julho de 2001 às 12 UTC.....	45
Figura 4.9. Valores de temperatura e humidade relativa registados nas 3 estações da campanha.....	46
Figura 4.10. Valores de intensidade do vento registados nas 3 estações da campanha.....	48

Figura 4.11. Valores de direcção do vento registados nas 3 estações da campanha.....	48
Figura 4.12. Frequências da direcção do vento, para vários períodos (00-06 UTC; 06-12 UTC; 12-18 UTC e 18-24 UTC), para as estações de Aveiro, Sangalhos, Covelo e estação meteorológica automática (EMA) de Coimbra , durante o período da campanha.....	49
Figura 4.14. Radiosondagens com balão livre, realizadas na estação de Sangalhos, às 12 UTC.	51
Figura 4.15. Representação gráfica da base e do topo da camada à qual corresponde à primeira inversão da temperatura do ar, nas sondagens executadas às 12 UTC.	52
Figura 4.16. Perfil vertical da componente horizontal do vento obtido através da radiossondagem com balão livre durante o período da campanha.	52
Figura 4.17. Valores médios horários de O_3 obtidos no período da campanha.	53
Figura 4.18. Valores médios horários de NO_x , expressos em termos de NO_2 , obtidos no período da campanha.	54
Figura 4.19. Radiosondagens com balão cativo do dia 30 de Junho e 1 de Julho de 2001.	56
Figura 5.1. Esquema de desagregação das emissões em área antropogénicas.....	62
Figura 5.2. Interface gráfica da POLAR2: menu de acesso às emissões em área (a) e às emissões das grandes fontes emissoras (b).....	63
Figura 5.3. Distribuição espacial das emissões de COV produzidas pelos transportes rodoviários no domínio de estudo e respectiva transformação para matriz (5x5 km).	64
Figura 5.4. Localização e dimensão do domínio de simulação.....	65
Figura 5.5. Valores de velocidade de vento calculados com o sistema MAR-IV comparados com valores medidos em Sangalhos para o dia 30 de Junho e 1 de Julho.	66
Figura 5.6. Valores de direcção do vento calculados com o sistema MAR-IV comparados com valores medidos em Sangalhos para o dia 30 de Junho e 1 de Julho.	66
Figura 5.7. Valores de temperatura calculados com o sistema MAR-IV comparados com valores medidos em Sangalhos para o dia 30 de Junho e 1 de Julho.	67
Figura 5.8. Comparação entre os perfis verticais de temperatura, velocidade e direcção do vento, observados e simulados, para o dia 30 de Junho às 11 UTC, na estação de Sangalhos.....	68
Figura 5.9. Comparação entre os perfis verticais de temperatura, velocidade e direcção do vento, observados e simulados, para o dia 1 de Julho às 11 UTC, na estação de Sangalhos.	68
Figura 5.10. Valores de concentração de ozono calculados com o modelo UAM e medidos em Sangalhos em 30 de Junho de 2001.....	72
Figura 5.11. Valores de concentração de ozono calculados com o modelo UAM e medidos em Sangalhos em 1 de Julho de 2001.....	72
Figura 5.12. Valores de concentração de NO_x calculados com o modelo UAM e medidos na Lota em 30 de Junho e 1 de Julho de 2001.	74
Figura 5.13. Valores de concentração de NO_x calculados com o modelo UAM e medidos no Covelo em 30 de Junho e 1 de Julho de 2001.....	74

Figura 5.14. Comparação entre os perfis verticais de concentração de ozono, observados e simulados, para o dia 30 de Junho e 1 de Julho, para várias horas, na estação de Sangalhos.	75
Figura 5.15. Campos superficiais de vento e concentração de ozono obtidos durante a simulação do dia 1 de Julho, para as 10, 12, 15 e 20 UTC.	77
Figura 5.16. Campos superficiais de vento e concentração de NO _x obtidos durante a simulação do dia 1 de Julho, para as 10, 15, 18 e 20 UTC.	78
Figura 5.17. Campos superficiais de ventos simulados para as 10, 15 e 20 UTC do dia 1 de Julho, para uma situação hipotética com ausência de água (Oceano Atlântico) e em condições normais.	82
Figura 5.18. Campos de vento e concentração de O ₃ obtidos na simulação hipotética com ausência da massa de água (Oceano Atlântico) para as 10, 12, 15 e 20 UTC do dia 1 de Julho.	83
Figura 5.19. Representação espacial das diferenças de concentração de O ₃ obtidas entre a simulação em condições normais e uma simulação hipotética com ausência de água (Oceano Atlântico) para o dia 1 de Julho.	83
Figura 5.20. Campos superficiais de ventos simulados para as 12, 15 e 20 UTC do dia 1 de Julho, para uma situação hipotética, sem topografia, e uma situação em condições normais.	85
Figura 5.21. Representação espacial das diferenças de concentração de O ₃ obtidas entre a simulação em condições normais e uma simulação hipotética, sem emissões de transportes, para o dia 1 de Julho.	86
Figura 5.22. Representação espacial das diferenças de concentração de O ₃ obtidas entre a simulação em condições normais e uma simulação hipotética, sem emissões das grandes fontes emissoras, para o dia 1 de Julho.	86

Anexos

Figura A1. Imagens (IV) do satélite METEOSAT às 12UTC de cada um dos dias da campanha.	103
Figura B.1. Valores de direcção do vento, velocidade do vento e temperatura calculados com o sistema MAR-IV (modelo SAIMM) e medidos na Lota em 30 de Junho e 1 de Julho de 2001.	105
Figura B.2. Valores de direcção do vento, velocidade do vento e temperatura calculados com o sistema MAR-IV (modelo SAIMM) e medidos no Covelo em 30 de Junho e 1 de Julho de 2001.	106
Figura B.3. Valores de concentração de ozono calculados com o modelo UAM e medidos na Lota em 30 de Junho e 1 de Julho de 2001.	107
Figura B.4. Valores de concentração de ozono calculados com o modelo UAM e medidos no Covelo em 30 de Junho e 1 de Julho de 2001.	107
Figura B.5. Comparação entre os perfis verticais de temperatura, velocidade e direcção do vento, observados e simulados, para o dia 30 de Junho às 08 UTC, na estação de Sangalhos.	108
Figura B.6. Comparação entre os perfis verticais de temperatura, velocidade e direcção do vento, observados e simulados, para o dia 1 de Julho às 08 UTC, na estação de Sangalhos.	108
Figura B.7. Comparação entre os perfis verticais de temperatura, velocidade e direcção do vento, observados e simulados, para o dia 1 de Julho às 16 UTC, na estação de Sangalhos.	109
Figura B.8. Comparação entre os perfis verticais de temperatura, velocidade e direcção do vento, observados e simulados, para o dia 1 de Julho às 19 UTC.	109
Figura C.1. Campos de vento e concentração de ozono obtidos durante a simulação do dia 30 de Junho, para as 10, 12, 15 e 18 UTC.	111
Figura C.2. Campos de vento e concentração de NO _x obtidos durante a simulação do dia 30 de Junho, para as 10, 12, 15 e 20 UTC.	112
Figura C.3. Campos de vento e concentração de COV obtidos durante a simulação do dia 30 de Junho, às 10, 15, 18 e 20 UTC.	112
Figura C.4. Campos de vento e concentração de COV obtidos durante a simulação do dia 1 de Julho, para as 10, 12, 18 e 20 UTC.	113

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Escalas para as circulações atmosféricas (Atkinson, 1989).....	6
Tabela 2.2. Valores para os diferentes limiares de concentração de ozono estabelecidos pela Portaria 623/96 de 31 de Outubro e pela Directiva Comunitária 2002/3/CE, de 12 de Fevereiro de 2002.....	24
Tabela 3.1. Definição das principais espécies usadas no UAM (CB IV).	36
Tabela 4.1. Localização das estações de qualidade do ar e poluentes medidos.	40
Tabela 4.2. Parâmetros estatísticos referentes às concentrações de O ₃ , em µg.m ⁻³	53
Tabela 5.1. Factores sócio-económicos usados na desagregação espacial das emissões nacionais.	62
Tabela 5.2. Análise do erro da previsão do modelo para as 3 estações do domínio para os dias 30 de Junho e 1 de Julho, relativamente à temperatura do ar.	70
Tabela 5.3. Análise do erro da previsão do modelo para as 3 estações do domínio nos dias 30 de Junho e 1 de Julho, relativamente à componente zonal do vento.	70
Tabela 5.4. Análise do erro da previsão do modelo para as 3 estações do domínio nos dias 30 de Junho e 1 de Julho, relativamente à componente meridional do vento.	70
Tabela 5.5 - Parâmetros de avaliação quantitativa da fotoquímica do sistema MAR-IV.	76
Tabela 5.6. Análise do erro da previsão da componente fotoquímica dos 2 sistemas de modelos: MAR-IV e MEMO/MARS.	80

Lista de símbolos

f	parâmetro de Coriolis
g	aceleração da gravidade
H_α	escala da altura da atmosfera
k	constante de von Krman
K_h	difusividade turbulenta do escalar
K_m	difusividade turbulenta da quantidade de movimento
L_x	escala horizontal de comprimento
L_z	escala vertical de comprimento
q	humidade mássica do ar
R_d	constante dos gases perfeitos
R_i	número de Richardson de gradiente
t	tempo
Δt	incremento temporal
T	temperatura
T_0	temperatura de referência
u	componente da velocidade na direcção x
u_g	componente u da velocidade do vento geostrófico
v	componente da velocidade na direcção y
v_g	componente v da velocidade do vento geostrófico
w	componente da velocidade na direcção z (vel. vertical)
w^*	velocidade vertical em coordenadas influenciadas pelo terreno
x	coordenada horizontal no sistema cartesiano
y	coordenada horizontal no sistema cartesiano
z	coordenada vertical no sistema cartesiano
Δx	incremento horizontal da malha
Δz	incremento vertical da malha
z_G	cota da superfície do solo
z^*	coordenada vertical no sistema de coordenadas influenciadas pelo terreno
β	ângulo do declive
θ	temperatura potencial
π	função de "Exner"; $\pi = C_p (p/p_0)^{R_d/C_p}$
ρ	massa volúmica do fluido

Capítulo 1

1 Introdução

O trabalho aqui apresentado insere-se no âmbito da investigação que, desde a década de 90, vem sendo realizada no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro. Com este estudo obteve-se uma melhor compreensão dos fenómenos atmosféricos em Portugal Continental, mais propriamente na região de Aveiro, e em particular dos processos associados às circulações atmosféricas de mesoscala, e à sua influência na dispersão e transporte dos poluentes que conduzem à poluição fotoquímica.

O objecto do presente trabalho está assim intimamente associado à produção de foto-oxidantes na baixa troposfera, em particular de ozono, enquanto elementos perturbadores da qualidade do ar ao nível da mesoscala (da ordem da centena de quilómetros).

O ozono é um composto presente na atmosfera natural. Na estratosfera é produzido pela fotólise do oxigénio molecular, ajudando a absorver e filtrar a radiação solar ultra-violeta (UV) nociva à vida no planeta. Na troposfera, resulta do equilíbrio químico estabelecido entre compostos de origem natural como o metano, o monóxido de carbono e os óxidos de azoto. Enquanto que o ozono estratosférico está em declínio, em particular durante a Primavera na região Antártica, o ozono troposférico tem vindo a aumentar de forma consistente, em especial nas latitudes médias, estimando-se que tenha duplicado o seu valor de fundo na Europa desde o início do século (Colbeck e Mackenzie, 1994), apresentando pontualmente valores muito elevados. Este comportamento é explicado pelo aumento das emissões de precursores de ozono, como os óxidos de azoto e os hidrocarbonetos de origem antropogénica, provocado pelo recente crescimento económico e o aumento dos transportes, em particular nos grandes centros populacionais e industrializados sujeitos a radiação solar intensa. Previsões actuais sugerem uma diminuição das emissões atmosféricas de alguns poluentes, sendo,

no entanto, expectável que a exposição humana e vegetal ao ozono troposférico continue a aumentar na próxima década (Borrego *et al*, 1998a).

O ozono troposférico é, pois, actualmente visto como um dos mais proeminentes problemas de poluição atmosférica na Europa, principalmente devido aos seus efeitos na saúde e bem estar humano, nos ecossistemas naturais e colheitas agrícolas. Está também associada aos níveis elevados de ozono, a redução do tempo médio de vida de materiais, como as tintas, os plásticos e as borrachas. Além disso, o ozono é um gás com efeito de estufa, dada a sua capacidade para a absorção de energia na banda dos infravermelhos, contribuindo também assim para as alterações climáticas. A sua reactividade e o seu forte poder oxidante conduzem igualmente à oxidação de diversos poluentes atmosféricos, desempenhando um papel importante em toda a química da atmosfera. O ozono é um problema à escala internacional, tendo sido mesmo considerado o poluente mais importante do século XXI (EEA, 1998). Este facto é sintomático e demonstra a necessidade premente em aprofundar o conhecimento da poluição fotoquímica para melhor compreensão do fenómeno e do seu controlo.

A complexidade dos fenómenos de formação do ozono troposférico, a escassez de medições deste poluente e o facto das concentrações de ozono observadas estarem fortemente dependentes das condições meteorológicas tornam difícil perceber e prever a ocorrência de episódios deste poluente.

Os dados históricos das concentrações registadas mostram que existem violações das normas de qualidade do ar ao nível nacional. As ferramentas de avaliação da qualidade do ar de uma dada região, reconhecidas e consignadas na Directiva-Quadro do Ar (transposta pelo DL nº 276/99 de 23 de Julho), incluem a inventariação de fontes e suas emissões, a monitorização e a modelação da dispersão atmosférica. A monitorização permite medir e avaliar os níveis atmosféricos dos poluentes a que as populações estão sujeitas. Em Portugal, a vigilância da qualidade do ar é competência das Direcções Regionais do Ambiente e Ordenamento do Território (DRAOT) através de redes de estações de medição localizadas principalmente nos grandes centros urbanos e em áreas próximas de fontes industriais importantes. Os dados recolhidos são, portanto, limitados, quer geograficamente, quer relativamente aos poluentes medidos, proporcionando uma visão restrita da qualidade do ar.

A necessidade de caracterizar adequadamente o restante território nacional é evidente. Neste contexto, a modelação foi seleccionada como ferramenta essencial para o presente estudo, uma vez que permite o conhecimento e a compreensão dos fenómenos atmosféricos responsáveis pela

poluição atmosférica e a estimativa dos níveis de poluentes em áreas não vigiadas. Para além disso, permite ainda a análise dos impactes associados a novas fontes emissoras e a avaliação da eficácia de medidas mitigadoras da poluição atmosférica, servindo também como instrumento de planeamento. A modelação numérica constitui, desta forma, uma ferramenta complementar capaz de ajudar quer no ajuste da rede de qualidade do ar quer no desenvolvimento e avaliação das estratégias de controlo.

Em Portugal, embora a medição corrente de ozono se efectue há vários anos, o desenvolvimento de ferramentas numéricas adequadas ao seu estudo só começou a ocorrer a partir de 1991 (Coutinho e Borrego, 1991). Em 1994 surge o primeiro trabalho onde a simulação numérica do fenómeno fotoquímico associado ao prognóstico dos campos meso-meteorológicos é feito de uma forma integrada e aplicado à região costeira de Lisboa (Barros, 1994).

A região de Aveiro, pela sua importância urbana e industrial é um exemplo de uma região costeira sujeita a emissões atmosféricas elevadas. Para além disso, a particularidade da presença da ria durante mais de 20 km de costa, a exposição a ventos do oceano e as elevadas emissões biogénicas tornam esta região potencialmente propícia ao desenvolvimento de níveis elevados de foto-oxidantes, em particular de ozono troposférico.

O modelo numérico usado neste trabalho foi seleccionado pela sua capacidade de lidar com as circulações atmosféricas complexas existentes na costa portuguesa. Trata-se de um sistema especialmente vocacionado para a modelação da produção e transporte do ozono na atmosfera possibilitando, assim, o desenvolvimento e avaliação de estratégias de controlo deste poluente - Sistema MAR-IV (Modelo Atmosférico Regional, versão CB IV). O sistema MAR-IV (Barros, 1999) é constituído por dois modelos, um mesometeorológico de prognóstico e um fotoquímico de dispersão. Este modelo foi já avaliado para a região de Lisboa (Barros, 1999), sem, no entanto, nunca ter sido validado para a região de Aveiro, cujas características topográficas, de circulações e emissões atmosféricas são bastante distintas.

A campanha experimental, promovida pela Unidade de Investigação Centro das Zonas Costeiras e do Mar (CZCM) da Universidade de Aveiro, possibilitou a utilização de dados reais para a validação deste sistema de modelos para esta região. A campanha foi realizada com o objectivo de aprofundar o conhecimento dos padrões das circulações, do transporte e dispersão dos poluentes emitidos na região de Aveiro, permitindo avaliar a potencial influência da brisa marítima no transporte dos poluentes atmosféricos.

O trabalho apresentado está dividido em seis capítulos. Assim, no segundo capítulo é feita a revisão do estado actual dos conhecimentos relativamente à modelação numérica dos fenómenos da poluição fotoquímica, nomeadamente as circulações atmosféricas de mesoscala que potenciam este tipo de poluição e os mecanismos químicos de produção fotoquímica. Além disto, é feito um enquadramento legal sobre a actual legislação sobre poluição atmosférica, e mais propriamente sobre o ozono troposférico.

A descrição das diferentes componentes numéricas do sistema de modelos MAR-IV é efectuada no terceiro capítulo. O quarto capítulo compreende a descrição da campanha experimental CZCM e a análise dos dados reais obtidos, meteorológicos e de qualidade do ar, permitindo uma melhor caracterização da poluição atmosférica e avaliação da qualidade do ar nesta região. O trabalho de avaliação e validação do desempenho do Sistema MAR-IV é apresentado no capítulo cinco. Finalmente, no último capítulo são apresentadas as conclusões deste estudo, juntamente com algumas recomendações e sugestões para desenvolvimentos futuros.

Capítulo 2

2 A poluição fotoquímica nas zonas costeiras

A poluição fotoquímica é um fenómeno típico dos grandes centros urbanos e industrializados sujeitos a radiação solar intensa e condições atmosféricas propícias à produção e acumulação de poluentes, assumindo um papel em termos ambientais cada vez mais relevante nos países Mediterrânicos do Sul da Europa. Este tipo de poluição refere-se à formação de oxidantes químicos, dos quais o ozono (O_3) é o principal, e cuja exposição pode afectar gravemente as plantas, a saúde e o bem estar humano. Segundo a Environmental Protection Agency (EPA) (USEPA, 1997), o ozono é responsável por problemas de saúde como problemas respiratórios agudos e diminuição nas capacidades do sistema imunitário. As crianças (inalam maior quantidade de ar por peso do corpo que os adultos, com um sistema respiratório ainda não completamente desenvolvido e por isso mais vulnerável que o dos adultos), os asmáticos e os adultos saudáveis, mas com actividades fisicamente intensas ao ar livre, constituem os grupos de risco identificados.

A modelação dos processos fotoquímicos tem sido desde o início dos anos 70 uma das principais ferramentas para a gestão e controlo da qualidade do ar em regiões propícias a processos de produção de foto-oxidantes como o ozono. Este tipo de simulação envolve a modelação dos processos atmosféricos físicos e químicos numa região relativamente alargada (da ordem da centena de quilómetros quadrados) e necessita, não só da modelação dos parâmetros meteorológicos de interesse, como também do conhecimento das emissões e qualidade do ar do domínio de estudo. Para além disso, a modelação fotoquímica em regiões costeiras apresenta um problema adicional, associado às circulações de mesoscala aí prevalentes e que deverão ser tidas em conta no processo de simulação. A costa portuguesa, em especial durante o Verão, é um exemplo destas regiões, sujeita a circulações de mesoscala, por vezes complexas, como comprovam diversos estudos, quer experimentais, quer numéricos já realizados (Coutinho e

Borrego, 1992; Barros, 1994; Carvalho e Prior, 1994; Coutinho, 1995; Borrego, 1996; Borrego *et al.*, 1998a).

Resumindo, para efectuar uma correcta análise e interpretação dos dados de qualidade do ar é essencial conhecer e perceber a dinâmica da atmosfera e os fenómenos de transformação química que nela ocorrem.

2.1 Circulações atmosféricas de mesoscala

2.1.1 Aspectos gerais

A inclusão das circulações de mesoscala no sistema de modelação impõe-se como uma necessidade vital para a modelação fotoquímica na costa portuguesa. Este tipo de circulações é complexo e apresenta reflexos ao nível da estrutura vertical da atmosfera. A sua representação através de modelos de diagnóstico, normalmente baseados na interpolação dos registos superficiais das estações meteorológicas de medição existentes no domínio e adaptados a situações onde as variações da estrutura vertical da atmosfera não são significativas, implicaria elevado número de estações no domínio de estudo e o conhecimento da evolução espácio-temporal da estrutura vertical da atmosfera, o que não é exequível. A solução deste problema passa pela utilização de modelos mesometeorológicos de prognóstico capazes de simular os campos meteorológicos tridimensionais do domínio de interesse.

A dinâmica da atmosfera é considerada um dos principais e mais complexo problema das ciências atmosféricas. Face a isto, procurou-se sub-dividir a atmosfera global em partes por forma a melhor a examinar e compreender. Estas "partes", ou seja, sistemas de circulação, apresentam diferentes escalas espaço-temporais que podem ser simplesmente classificadas atendendo à dimensão espacial – macro, meso e microscala – ou definidas pelo comprimento-de-onda (distância média entre dois centros de altas pressões) e pelo período (tempo médio que decorre entre dois máximos de temperatura) - sinóptica, mesoscala e microscala (Tabela 2.1).

Tabela 2.1. Escalas para as circulações atmosféricas (Atkinson, 1989).

Escala	Macroscala	Mesoscala	Microscala
Dimensão (km)	> 483	16-160	< 8
Escala	Sinóptica (planetária)	Mesoscala	Microscala
Período (h)	> 48	1 - 48	< 1
Comprimento de onda (km)	> 500	20 - 500	< 20

As circulações de mesoscala, em particular as brisas costeiras e os escoamentos associados aos maciços montanhosos, são circulações importantes e dominantes na região de Aveiro em estudo, dado o seu enquadramento geográfico, dimensão e escala temporal, pelo que serão objecto de uma análise mais detalhada.

O fenómeno de brisa está associado às zonas ribeirinhas, costeiras ou lacustres, e é gerado pelo aquecimento/arrefecimento diferenciado prevalente nestes locais. Em situações de calmaria e céu limpo, a radiação solar aquece a superfície terrestre mais rapidamente que a superfície da massa de água próxima provocando gradientes horizontais de temperatura de cerca de 1 K por 20 km (Hsu, 1967). Consequentemente, o ar sobre a superfície terrestre aquece e expande-se mais rapidamente que o existente sobre a superfície aquática. Devido às condições hidrostáticas, o gradiente vertical de pressão é maior no ar frio sobre a água do que sobre o ar quente sobre a terra. Isto significa que, para um dado nível constante, sobre a terra e a massa de água, a pressão é maior sobre a terra. Este gradiente de pressão (da ordem de 1 mb por 50 km) provoca um escoamento ligeiro de ar da terra (B) para a água (C) (Figura 2.1a). A convergência sobre a água leva a um aumento da pressão, provocando a subsidência de C para D em resposta à alteração do equilíbrio hidrostático, e um escoamento de D para A devido ao gradiente de pressão hidrostático entre D e A. Simultaneamente, a divergência na região B leva a uma queda de pressão local permitindo o desenvolvimento do escoamento de A para B por alteração do equilíbrio hidrostático vertical AB. Este é o mecanismo da brisa de mar ou de lago/estuário.

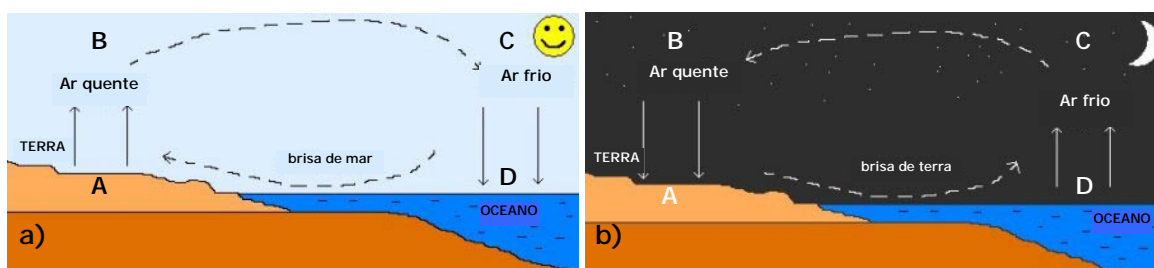


Figura 2.1. Esquema de uma circulação de brisa de mar (a) e de terra (b).

A brisa de terra desenvolve-se de forma oposta quando as condições iniciais se invertem (Figura 2.1b). À noite, a terra, devido ao seu calor específico inferior, arrefece mais rapidamente que a massa de água próxima e uma circulação inversa (brisa de terra) da descrita anteriormente vai-se desenvolvendo lentamente à medida que o gradiente térmico aumenta. Assim, a pressão é relativamente alta nos níveis elevados sobre o mar e baixa para os níveis equivalentes sobre a terra. Nestes níveis, forma-se um escoamento convergente sobre a terra em resposta às diferenças

de pressão, levando a um progressivo aumento de pressão nestes locais. Para manter o equilíbrio hidrostático, dá-se um escoamento de subsidência e um escoamento da terra para o mar aos níveis mais baixos em resposta aos gradientes de pressão. Para "fechar" a circulação, dá-se um escoamento ascensional sobre o mar. Como não existe uma fonte de calor para promover as circulações verticais a níveis elevados, a brisa de terra não é tão intensa, tanto em velocidade como em desenvolvimento vertical, como a brisa de mar (Atkinson, 1989).

A altura que estas circulações atingem nas latitudes médias é da ordem da centena de metros. Por outro lado, o escoamento teórico de retorno não tem sido observado com facilidade no terreno, havendo poucos registos da sua observação. Para a penetração horizontal da brisa foram observados valores entre os 20 e os 50 km (Atkinson, 1989).

Outras circulações de mesoscala importantes são as circulações ascendentes e descendentes (anabáticas e catabáticas) associadas às encostas dos maciços montanhosos. O mecanismo deste tipo de circulações é simples e do mesmo tipo do associado às brisas costeiras. Durante o dia, a absorção da radiação solar pela superfície da encosta conduz ao aquecimento do ar imediatamente adjacente. Consequentemente, este ar fica mais quente que o ar da "atmosfera livre" a um nível equivalente, mas suficientemente afastado. Assim, invocando o princípio da hidrostática e admitindo que as isóbaras são inicialmente horizontais, o gradiente vertical de pressão será maior na "atmosfera livre" (mais fria) do que no ar aquecido junto à encosta. Isto significa que, para uma determinada altitude, com o aquecimento da encosta, a pressão tornar-se-á aí maior do que num ponto afastado. Este gradiente horizontal de pressões provoca o desenvolvimento de uma circulação orientada para fora da encosta o que leva à geração de pressões superiores face às pressões existentes sobre a planície adjacente. Consequentemente, a um nível inferior, desenvolve-se um gradiente horizontal de pressões da planície para a encosta gerando-se circulações ascendentes. Esta circulação no plano vertical é equivalente ao fenómeno da brisa. À noite, o mecanismo e a circulação induzida são invertidos. O arrefecimento da superfície da encosta provoca um gradiente de pressões no sentido ascendente da encosta, sendo gerado um escoamento descendente, e para fora da encosta, de ar frio.

2.1.2 Transporte vertical e horizontal de ozono

A distribuição espacial do ozono é controlada por diversos processos de formação e remoção específicos, em conjunto com processos dinâmicos de dispersão e transporte dos diferentes compostos envolvidos, nomeadamente: produção fotoquímica, destruição fotoquímica, trocas de massas de ar entre a estratosfera (reservatório onde se encontra cerca de 90% do ozono atmosférico) e a troposfera, e por deposição. Este complexo equilíbrio de produção e destruição depende de vários factores e pode levar, caso as condições meteorológicas o propiciem, ao desenvolvimento de concentrações elevadas de ozono.

Dependendo do tempo de vida das espécies químicas e reservatórios considerados, estes mecanismos estão associados a diferentes escalas de distribuição do fenómeno, nomeadamente : i) produção rápida de ozono a partir de precursores reactivos e distribuição à mesoscala e seguidamente à macroscale; ii) produção progressiva de ozono ao longo de um processo de transporte da mesoscala à escala sinóptica; iii) transporte dos precursores e formação lenta de ozono à escala global. Para além desta distribuição "horizontal", importa considerar ainda os movimentos verticais que são responsáveis, em parte, pelo transporte de ozono da estratosfera para a troposfera e transporte de ozono produzido na camada limite para a troposfera livre.

Transporte vertical

O transporte vertical processa-se essencialmente através das trocas de ozono entre a camada limite e a troposfera livre. A troposfera desenvolve-se até cerca dos 11 km de altitude. À parte inferior da troposfera, directamente influenciada pela presença da superfície terrestre e que responde aos seus forçamentos com uma escala de tempo da ordem da hora ou inferior, dá-se o nome de camada limite atmosférica (CLA) (Stull, 1988). A CLA apresenta uma espessura bastante variável no tempo e no espaço, com valores desde algumas centenas de metros a vários quilómetros. Acima da CLA situa-se a troposfera livre.

A CLA é geralmente mais espessa em regiões de baixas pressões e menos espessa nas regiões de altas pressões. Nestas regiões a subsidência e a divergência, a baixa altitude, são responsáveis pelo transporte das massas de ar da CLA para as regiões a pressões inferiores tornando relativamente menos espessa a camada limite. Nas regiões de baixas pressões, os movimentos verticais mais ou menos intensos transportam as massas de ar da superfície para níveis elevados da troposfera, promovendo uma mistura profunda. Este tipo de situações poderá estar associado ao

transporte vertical de ozono para níveis muito elevados na troposfera. A altura da base das nuvens é vulgarmente usada como parâmetro para definir a altura da CLA nestas situações. Sobre a Terra e em regiões dominadas por altas pressões, a camada limite apresenta uma estrutura bem definida associada ao ciclo diário. Dada a escala espacial do fenómeno discutido neste trabalho, considerar-se-á a camada limite composta por 3 componentes principais: a camada de mistura (CM), a camada residual (CR) e a camada limite estável nocturna (CLE) (Figura 2.2).

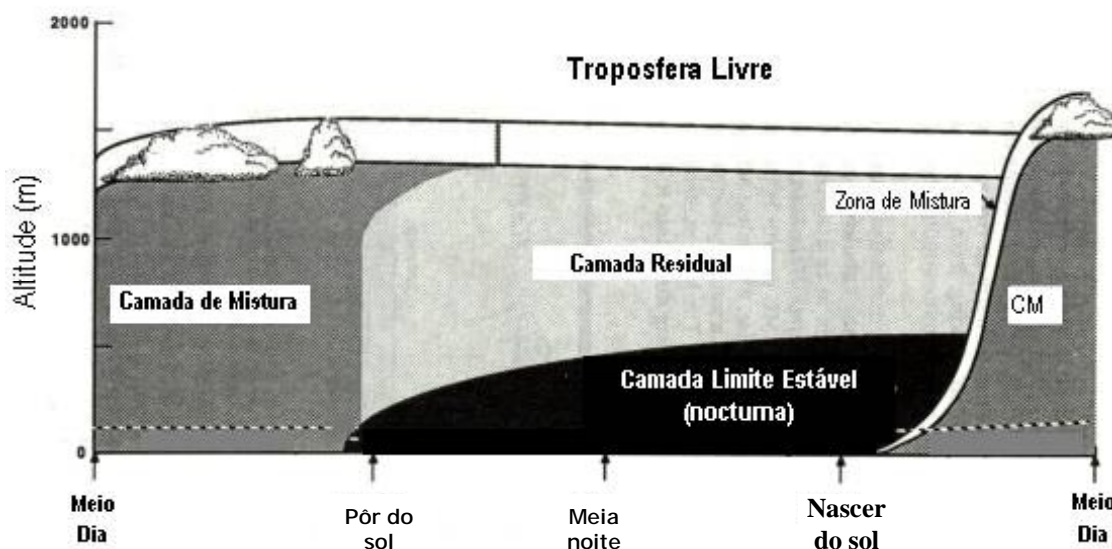


Figura 2.2. Estrutura da baixa troposfera (Stull, 1988).

A CM desenvolve-se normalmente por acção convectiva, através do desenvolvimento de correntes de convecção a partir da transferência de calor do solo aquecido ou do arrefecimento radiativo a partir de um nível superior, podendo ambas as situações coexistir. Esta CM desenvolve-se após o nascer do Sol e é caracterizada por uma intensa instabilidade ou neutralidade, decrescente com a altitude, atingindo o seu desenvolvimento máximo ao fim da tarde. A velocidade do vento é subgeostrófica. A região a meio da CM apresenta geralmente uma velocidade e uma direcção de vento praticamente constantes.

Antes do pôr-do-Sol, a geração de correntes convectivas e a turbulência de origem térmica associada decrescem de uma forma acentuada. Desenvolve-se então a CR, uma camada remanescente da anterior CM. Trata-se de uma camada neutralmente estratificada, o que provoca que, na ausência de advecção, qualquer traçador ou poluente passivo lançado na CM se manterá na CR durante a noite (Stull, 1988), podendo os poluentes não passivos existentes reagir com outros constituintes dando origem a poluentes secundários. Na manhã seguinte, a CR mantém-se durante algum tempo antes da turbulência convectiva voltar a repor a mistura com o

desenvolvimento de uma nova CM. Durante este tempo, os poluentes antigos, retidos na CR, podem sofrer reacções fotoquímicas sob a acção da radiação solar e contribuir para o desenvolvimento de níveis elevados de concentrações de poluentes secundários durante o início do desenvolvimento diurno da CM. Este processo pode justificar os valores pontualmente elevados de ozono verificados algumas horas após o nascer do Sol em algumas cidades.

A camada residual está separada do contacto directo com o solo pela chamada camada limite estável nocturna (CLE), desenvolvida devido ao arrefecimento radiativo verificado junto ao solo durante a noite. Esta camada é caracterizada por níveis de turbulência baixos e esporádicos, acompanhados por uma inversão térmica ao solo e não apresenta um limite superior bem marcado, evoluindo de uma forma gradual para a CR.

Existem ainda trocas de ozono entre a troposfera livre e a estratosfera. Este tipo de trocas dá-se essencialmente nas latitudes médias, na fronteira entre as massas de ar frio polares e as massas de ar quente provenientes das latitudes mais baixas. As variações horizontais de pressão associadas ao forçamento sinóptico são muito elevadas nestas regiões. Por outro lado, as circulações de massas de ar de Oeste para Leste no Hemisfério Norte leva a que a força de Coriolis seja máxima (Seinfeld, 1986). A 10 km de altitude, o jacto polar descreve uma trajectória ondulatória em torno dos polos. Ao longo desta trajectória o vento pode acelerar de uma forma intensa, provocando a ruptura da tropopausa e a aspiração de ar estratosférico. Desta forma são introduzidos níveis de ozono elevados na troposfera (Beck *et al.*, 1997). Este tipo de fenómeno ocorre predominantemente durante a Primavera e produz-se essencialmente nas costas continentais orientadas a Oeste. Assim, Portugal surge como local privilegiado para a ocorrência deste tipo de fenómenos (Elbern *et al.*, 1998), o que poderá explicar alguns dos níveis esporadicamente elevados de ozono observados durante o fim do Inverno e Primavera.

Transporte horizontal

Em termos de transporte horizontal de ozono usa-se a definição de escala sinóptica ou macroscale, mesoscale e microscale, atrás já referida (Tabela 2.1).

A mesoscale é normalmente a escala a que se dão os grandes episódios de poluição fotoquímica. Normalmente, na Europa central e do Norte os episódios estão associados a sistemas de altas pressões com bom tempo (ventos fracos, céu descoberto e temperaturas elevadas). No Sul, dada a

maior disponibilidade de radiação solar e temperaturas mais elevadas, a cinética de produção de ozono é mais rápida e intensa apresentando, os episódios, uma escala espacial e temporal inferior.

Para além dos aspectos associados à própria cinética das reacções fotoquímicas, a geração de circulações de mesoscala, do tipo da brisa costeira, podem promover fenómenos de recirculação e transporte a escalas da ordem da dezena ou centena de quilómetros. Os aspectos associados à geração de brisas costeiras em Portugal e a sua importância nas concentrações de ozono têm sido tratados nos últimos anos por diversos autores (Barros, 1994; Barros e Borrego, 1995; Coutinho, 1995; Barros e Borrego, 1996; Borrego *et al.*, 1998a) e será detalhadamente discutida durante este trabalho.

2.2 Produção fotoquímica de ozono

2.2.1 O ozono troposférico e seus precursores

O ozono surge, tal como já referido, nos níveis mais baixos da atmosfera (troposfera) como poluente secundário, resultante de reacções, na presença da luz solar, entre determinados precursores de origem antropogénica e biogénica, predominantemente óxidos de azoto (NO_x), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4) e os compostos orgânicos voláteis não metano (COVNM), de estrutura e reactividade bastante diversificada. Nos COVNM estão incluídos milhares de espécies individuais de hidrocarbonetos como alcanos, alcenos, alcinos, aromáticos, aldeídos e cetonas. Neste grupo não se inclui o metano que, pela sua importância e concentração na atmosfera, é tratado independentemente. Estes diferentes precursores de ozono estão distribuídos na atmosfera de acordo com os processos de emissão/formação e remoção intrínsecos a cada um deles, associados à dinâmica da própria atmosfera.

O metano é essencialmente produzido por decomposição bacteriana da matéria orgânica em condições anaeróbias. As outras fontes de metano estão associadas a processos de desgaseificação de minas de carvão, à indústria petrolífera e distribuição de gás natural. Actualmente a queima de biomassa, resultante essencialmente dos incêndios florestais, tem vindo a assumir-se como uma fonte significativa deste composto (Levine, 1991). A remoção do metano é feita por oxidação iniciada pelo radical hidroxilo (OH) (80%), por absorção pelo solo (5%) e por transferência para a estratosfera (8%). Os restantes 7% correspondem à sua acumulação na troposfera. Embora este constituinte seja, na sua maioria, emitido no Hemisfério Norte, apresenta uma distribuição quase homogénea à escala global dado o seu elevado tempo médio de vida, cerca

de 11 anos. O metano apresenta uma variação sazonal com um máximo durante o Inverno e a Primavera. Desde o fim do século passado, o metano tem sofrido um aumento anual de 0,9% (Levine, 1991).

O monóxido de carbono provém essencialmente da combustão incompleta de matérias orgânicas e combustíveis fósseis (ex. transportes rodoviários), da oxidação do metano e dos hidrocarbonetos presentes na atmosfera. Tal como o CH_4 , o CO é essencialmente removido por oxidação, pelo radical OH (88%), e pela absorção do solo (12%). Ao contrário do CH_4 , o CO tem um tempo médio de vida relativamente curto, cerca de 2 meses, pelo que a sua distribuição à escala planetária é heterogénea, com maiores concentrações no Hemisfério Norte, embora a queima de biomassa nas regiões tropicais tenha vindo a ganhar cada vez maior importância no balanço global das emissões deste poluente. O CO apresenta um máximo no Inverno e tem aumentado na troposfera, no Hemisfério Norte, a uma taxa entre os 1 e 3%. No Hemisfério Sul, os aumentos têm sido menores, sendo mesmo não significativos.

Os óxidos de azoto provém de fontes bastante diversificadas. Os processos de combustão, quer de combustíveis fósseis, quer de biomassa, são as fontes emissoras mais importantes. As descargas eléctricas atmosféricas e a actividade microbiológica de nitrificação e desnitrificação são outras fontes emissoras significativas. O tempo médio de vida destes compostos é curto, entre 6 e 10 horas, pelo que a sua distribuição espacial é bastante heterogénea, reflectindo a localização das zonas de emissão. A estimativa da evolução temporal do NO_x à escala global é extremamente difícil, face às lacunas de informação. Na Figura 2.3 apresenta-se uma distribuição das emissões de NO_x para os vários Estados Membros da União Europeia relativa ao ano de 1990. Verifica-se que em Portugal os óxidos de azoto são emitidos essencialmente pelos transportes e pelo sector energético.

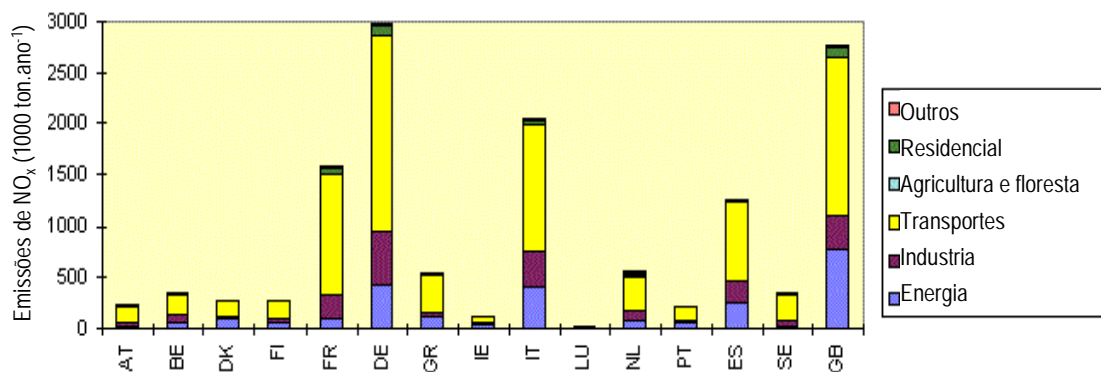


Figura 2.3. Emissões antropogénicas de NO_x por actividade, em 1990, para cada um dos Estados Membros da União Europeia (EEA, 1998).

À escala global, as emissões de COVNM estão associadas essencialmente à actividade biológica das espécies vegetais com emissões de isopreno e terpenos. A queima de combustíveis fósseis e o sector industrial (ex. uso de solventes) são as principais fontes emissoras antropogénicas destes compostos.

Na Figura 2.4 é apresentada uma estimativa das emissões de COVNM antropogénicas, por sector de actividade, para cada um dos países da União Europeia para 1990. É de salientar que não são contempladas as emissões naturais de COVNM, as quais no caso de Portugal representam uma fracção significativa destas emissões, justificadas pela forte presença da floresta e relativa baixa industrialização (Tchepele *et al.*, 1997).

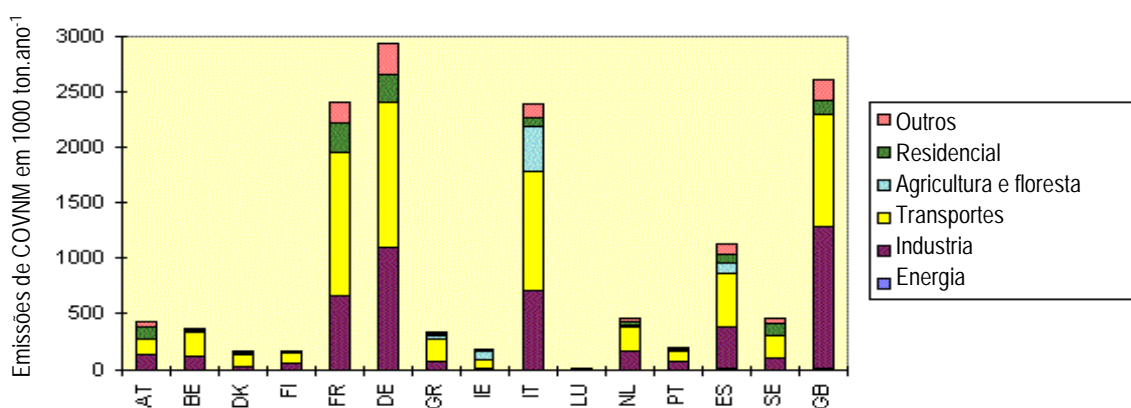


Figura 2.4. Emissões antropogénicas de COVNM por actividade, em 1990, para cada um dos Estados Membros da União Europeia (EEA, 1998).

A remoção de COVNM da atmosfera é realizada basicamente por oxidação pelo radical OH durante o dia, e pelo radical nitrato (NO_3), à noite. Dado o seu curto tempo médio de vida, a sua distribuição espacial à escala global é heterogénea. As estimativas da evolução temporal dos COVNM no Hemisfério Norte apontam para valores entre 0,8 e 1%. Para o Hemisfério Sul não existem estimativas fiáveis (Académie des Sciences, 1993).

Em termos totais Europeus, tanto as emissões de NO_x como as de COVNM cresceram até ao final dos anos 80, tendo começado a decrescer na década de 90 (Figura 2.5). De 1990 a 1995 as emissões de COVNM e de NO_x dos 15 países da União Europeia baixaram 9% e 8%, respectivamente (EEA, 1999a).

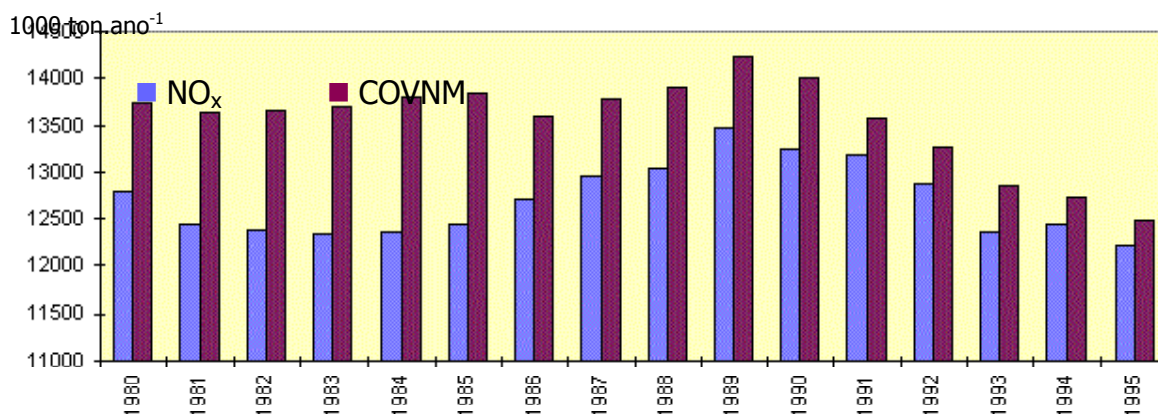


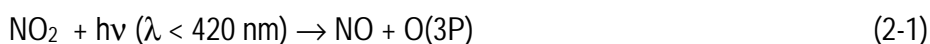
Figura 2.5. Emissões antropogénicas de NO_x e COVNM nos países da União Europeia (EEA, 1998).

2.2.2 Mecanismos de produção e remoção de ozono

Tendo em conta a importância do número e concentração dos diferentes compostos que intervêm nas reacções fotoquímicas envolvidas na produção ou remoção de ozono importa distinguir os processos verificados em ambiente rural (não poluído) e em ambiente urbano ou industrial (poluído). Apesar de se terem identificado cerca de 30000 reacções químicas interferentes, directa ou indirectamente, na produção de ozono, as reacções apresentadas reflectem a maioria dos fenómenos relacionados com a produção de ozono (Seinfeld, 1986).

Processos de produção e remoção em ambiente não poluído

Na atmosfera não poluída, o ozono é produzido directamente pela reacção de recombinação de um átomo de oxigénio (O) no estado fundamental (O(3P)), produzido durante a fotólise do dióxido de azoto (NO₂) (2-1), onde $h\nu$ representa a radiação solar, sendo h a constante de Planck e ν a frequência da radiação, com uma molécula de oxigénio (O₂), na presença de uma terceira substância M (onde M = O₂ ou N₂), a qual estabiliza os produtos de reacção (2-2):



Por outro lado, a molécula de NO resultante da fotodissociação do NO₂, reage rapidamente (na ordem dos minutos) com o O₃ produzido pela reacção 2-2 para formar novamente NO₂:

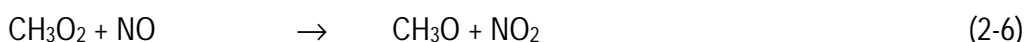
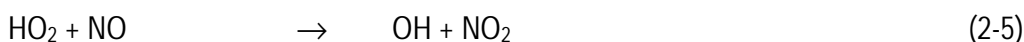


Estabelece-se um estado foto-estacionário de equilíbrio entre as moléculas de NO, NO₂ e O₃ sem produção efectiva de ozono. Este ciclo é traduzido pela seguinte expressão :

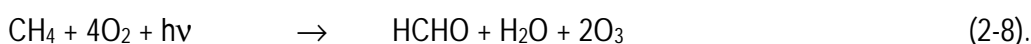
$$[O_3] = J [NO_2] / k [NO] \quad (2-4)$$

onde J é a constante de equilíbrio da fotólise do NO₂, (2-1), e k é a constante de equilíbrio da reacção do NO com O₃, (2-3). Dada esta rápida interconversão NO/NO₂, o comportamento destas duas espécies químicas está fortemente associado, o que explica o seu tratamento conjunto, já anteriormente definido, como NO_x.

Numa atmosfera não poluída, a produção de ozono também envolve o radical hidro-peróxilo (HO₂) e o metil-peróxilo (CH₃O₂), produtos intermédios da oxidação do CO e do CH₄:

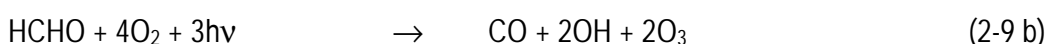
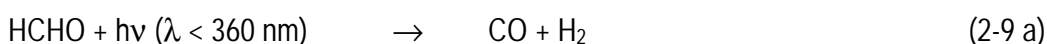


Estas reacções com o NO verificam-se quando a razão NO:O₃ é suficientemente grande ($> 2 \times 10^{-4}$), o que implica níveis aproximados de NO_x de 0,02 a 0,04 µg.m⁻³. Nesta situação, pode-se resumir a cadeia completa de oxidação do CO a CO₂ e do CH₄ a formaldeído (HCHO) pelas reacções:



O radical hidróxilo (OH) é responsável pela inicialização destes ciclos de oxidação, de carácter autocatalítico, sendo, no entanto, regenerado em ambos os processos reactivos.

O HCHO formado pode, por seu lado, ser fotodissociado a CO (2-9 a), fotodissociado a HCO e seguidamente oxidado, sendo mais uma vez, este ciclo autocatalítico, com produção de OH e O₃ (2-9 b) ou ainda, atacado directamente pelo radical OH (2-9 c):



Este tipo de reacção de oxidação é aplicável a todos os outros hidrocarbonetos sendo o número de moléculas de ozono formadas dependente do tipo e reactividade do hidrocarboneto inicial. Na Figura 2.6 está representado um esquema global do ciclo de oxidação do CO e CH₄.

A deposição seca no solo constitui, por seu lado, o maior sumidouro de ozono. O processo pode dar-se por duas vias: por decomposição termodinâmica $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$, catalisada pela superfície, ou por reacção com as superfícies vegetais.

Em atmosferas remotas, os hidrocarbonetos não-metano de origem biogénica desempenham também um papel importante no ciclo químico do ozono. Dois compostos biogénicos destacam-se pela sua importância e intervenção neste ciclo: o isopreno (ISO), o composto mais abundante, e o α -pineno, o mais estudado e normalmente considerado nos esquemas químicos como um monoterpene típico. O isopreno apresenta uma elevada reactividade com o ozono e com o radical OH. O α -pineno apresenta, no entanto, uma reactividade bastante mais acentuada relativamente ao OH do que ao ozono. Cerca de 75% do α -pineno disponível reage preferencialmente com o OH (Whiten, 1990).

Processos de produção e remoção em ambiente poluído

Em ambientes poluídos, não se podem explicar as concentrações de ozono medidas, simplesmente pelo equilíbrio $\text{CO}-\text{CH}_4-\text{NO}_x$, visto que, neste caso, a taxa de produção de ozono não está linearmente relacionada com a concentração de NO_x . De facto, em atmosferas poluídas, o número e a concentração de constituintes químicos aumenta consideravelmente, em especial a concentração dos COV.

A concentração mais elevada de ozono em meios poluídos resulta da perturbação introduzida pelo ciclo de oxidação dos COV no ciclo natural $\text{NO}_x - \text{O}_3$, ao permitir vias alternativas para a oxidação do NO a NO_2 sem passar pelo consumo de O_3 . Os mecanismos de oxidação dos COV são principalmente induzidos pelo radical OH durante o dia e pelo radical NO_3 durante a noite. Todos estes mecanismos produzem um ou mais radicais HO_2 e RO_2 capazes de oxidar o NO a NO_2 , levando à acumulação de O_3 pela fotodissociação do NO_2 (2-1, 2-2). Estes mecanismos explicam as altas concentrações de ozono encontradas na atmosfera das áreas poluídas, desde que a radiação existente seja suficientemente elevada para iniciar o processo de fotodissociação.

Relativamente à oxidação da maioria dos compostos orgânicos, tal como foi referido, esta inicia-se pela reacção com o radical OH seguindo uma sequência rápida de reacções já anteriormente exemplificadas para o metano (reacção 2-8).

De modo simplificado, o que acontece na atmosfera poluída é a oxidação do CO e dos COV pelos radicais OH, que leva à formação de radicais peróxido (HO_2 e RO_2), podendo estes por sua vez oxidar o NO. Desta forma verifica-se um balanço positivo na produção de ozono (Figura 2.7).

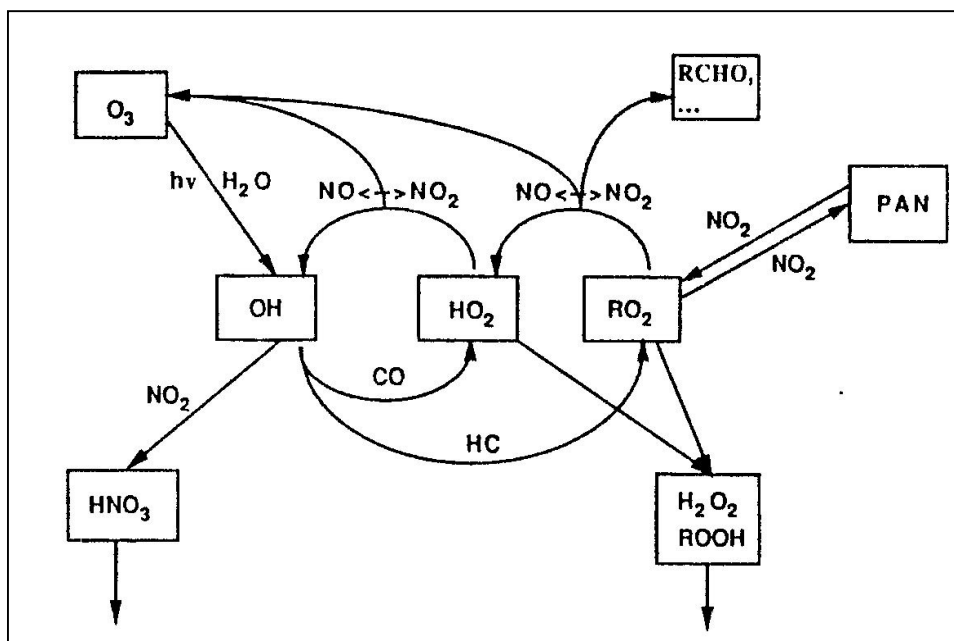
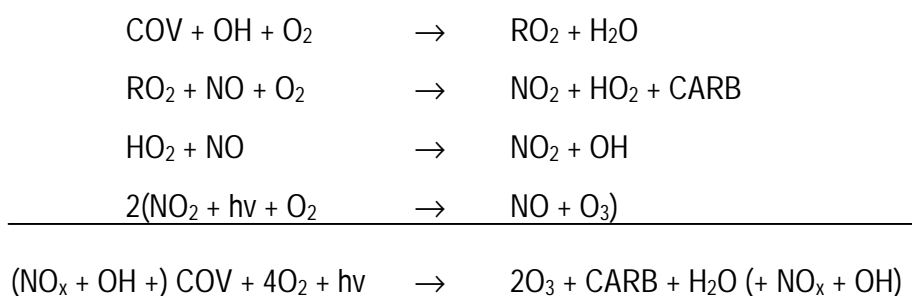


Figura 2.7. Esquema simplificado da produção de ozono e outros oxidantes, a partir do CO e COV e na presença de NO_x (Trainer, 1992).

O complexo e não-linear processo fotoquímico de formação do ozono pode ser simplificado com o seguinte conjunto de reacções, onde se comprova o papel catalisador dos NO_x na regeneração de alguns dos radicais e consequente progresso do processo fotoquímico:



As concentrações de fundo normalmente medidas para o ozono variam entre os 40 e 100 $\mu\text{g.m}^{-3}$, estando este valor também dependente da época do ano e da latitude (factores que afectam a intensidade da radiação solar). Em Portugal as concentrações de fundo não ultrapassam, na maioria das estações de monitorização, os 50 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (Borrego *et al.*, 1998a).

Observações mostraram que, por outro lado, a concentração de fundo de ozono sobre o Oceano Atlântico se situa entre 60-65 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (Borrel *et al.*, 1995).

Simulações numéricas mostraram que a média diária máxima de O_3 no Verão varia entre os 60-80 $\mu\text{g.m}^{-3}$ no norte da Europa e 120-140 $\mu\text{g.m}^{-3}$ na parte central e sul da Europa (EEA, 1998).

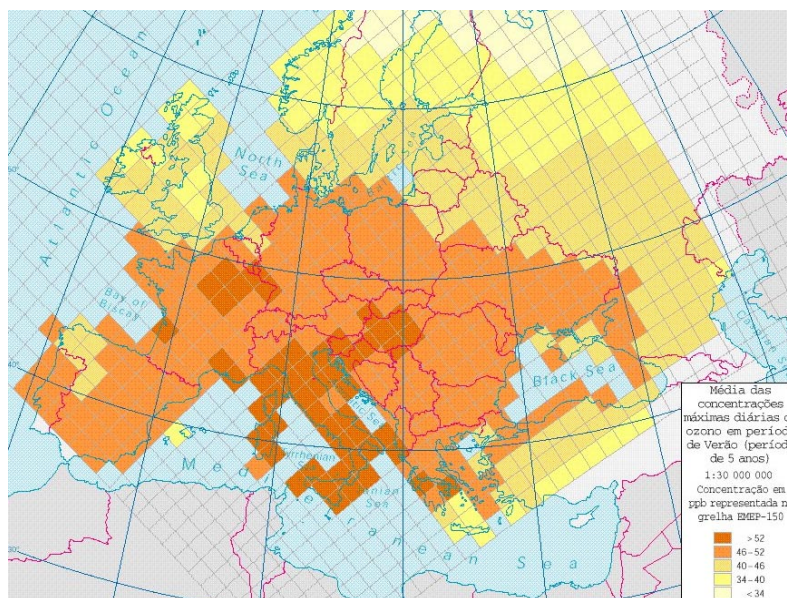


Figura 2.8. Concentrações médias de ozono no Verão simuladas usando emissões de 1990 e meteorologia de 5 Verões (1989, 1990, 1992, 1993 and 1994) (Simpson *et al.*, 1997).

Estudos demonstraram (EEA, 1998) que as emissões de NO_x são essencialmente responsáveis pela formação de ozono em áreas rurais, enquanto em áreas urbanas são os COV os principais potenciadores da produção fotoquímica. De facto, nas áreas urbanas, existem elevadas emissões de NO que conduzem ao consumo (e/ou inibição da produção) de O_3 e formação de NO_2 . Os radicais livres reagem preferencialmente com o NO_2 , convertendo-o em nitratos não reactivos (ex. HNO_3) e retardando assim a formação de ozono. Resumindo, no caso das cidades, com razões $\text{COV}:\text{NO}_x$ baixas, uma diminuição das emissões de NO_x pode conduzir a um aumento de O_3 (regime de produção de ozono limitado pelos COV). Neste caso, a forma mais eficiente de controlar as concentrações de ozono é gerir as emissões de COV. À medida que o dia avança e a massa de ar se desloca para fora do centro urbano, a razão $\text{COV}:\text{NO}_x$ varia devido às reacções fotoquímicas, processos meteorológicos e à ocorrência de novas emissões. A concentração de NO_x diminui mais rapidamente do que a dos COV, dada a oxidação rápida dos NO_x em nitratos, e a razão $\text{COV}:\text{NO}_x$ aumenta fortemente.

Quando esta razão é elevada, em zonas mais rurais, os radicais livres passam a reagir preferencialmente com os COV (condições limitadas pelo NO_x) numa cadeia oxidativa que leva à formação de ozono. Nesta situação, a redução das emissões de NO_x é a medida mais eficaz para o controlo da concentração do ozono.

Existe uma relação COV: NO_x óptima que maximiza a formação de ozono, e que está intimamente ligada à presença do radical OH, o qual, como foi referido, desempenha um papel fundamental na formação do ozono. A razão COV: NO_x para a qual é indiferente a tendência do radical para reagir quer com o NO_x quer com os COV é cerca de 8 : 1.

Os valores máximos de ozono gerados a partir de diversas concentrações iniciais de NO_x e COV podem ser desenhados obtendo-se um característico diagrama de isopletras de ozono (Figura 2.9). Embora este tipo de gráfico tenha sido inicialmente obtido experimentalmente, actualmente os mecanismos químicos que conduzem a este tipo de relação são bem conhecidos. Assim, este mesmo tipo de diagramas pode ser obtido por modelação numérica utilizando mecanismos químicos validados e diferentes valores iniciais de emissão de COV e NO_x .

Apesar de implicar uma validação cuidada dos modelos a aplicar, este tipo de diagramas é especialmente útil na determinação e avaliação de estratégias de controlo de emissões dos precursores de ozono (Zannetti, 1990).

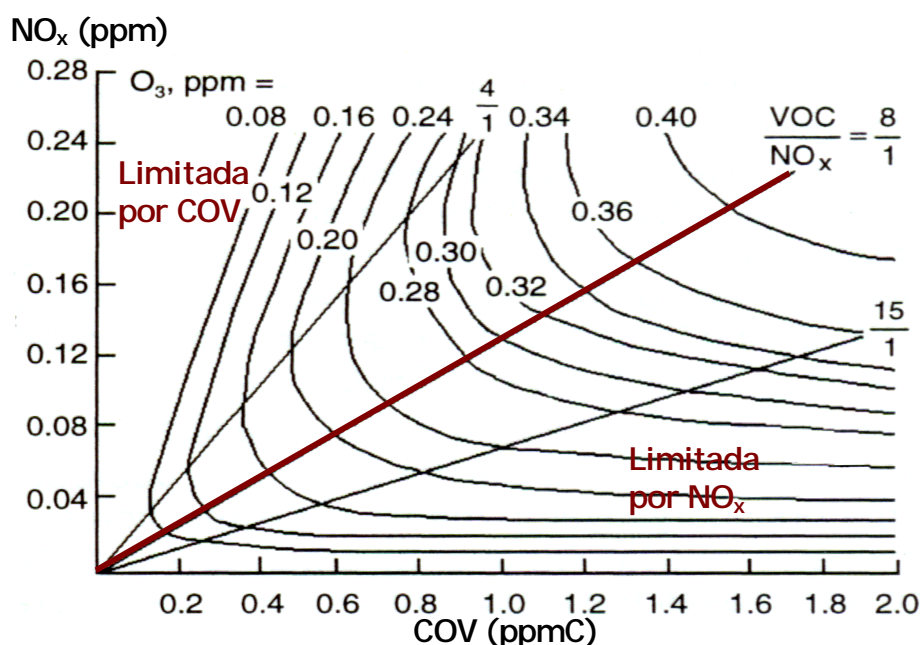


Figura 2.9. Diagrama de isopletras de valores máximos de O_3 obtidos a partir de diferentes concentrações iniciais de NO_x e COV recorrendo ao "standard EKMA model" (Zannetti, 1990).

2.3 Enquadramento legal

Dado que o ozono é um poluente atmosférico omnipresente que afecta não só a saúde humana, mas também a flora e fauna, as entidades competentes de diferentes países têm vindo a estabelecer normas de qualidade do ar associadas a este poluente.

Nos Estados Unidos, a EPA estabeleceu dois tipos de normas: as primárias que reflectem a necessidade de proteger a saúde pública, incluindo os grupos ditos sensíveis, como asmáticos, crianças e idosos; e as normas secundárias que têm por objectivo a preservação do bem estar público e impedindo os danos na vegetação, culturas, animais e materiais. Note-se, no entanto, que a norma primária para o ozono, que era de $240 \mu\text{g.m}^{-3}$, valor médio horário, fixada em 1977, foi alterada, em Julho de 1997, para o valor de $160 \mu\text{g.m}^{-3}$, baseada em medidas de concentração de ozono de 8 horas (EPA, 1997). Segundo a EPA, esta nova norma pretende ser bastante mais estrita e protectora do que a anterior, podendo prevenir anualmente nos EUA cerca de 15000 mortes prematuras, 350000 casos agravados de asma e 1 milhão de casos de redução da função pulmonar em crianças. A norma não entrou automaticamente em vigor, estando previstos diversos mecanismos de transição. No entanto, um aspecto importante foi ter-se considerado que o cumprimento da norma primária deveria também permitir alcançar os objectivos da norma secundária, pelo que a norma secundária foi considerada idêntica à primária, pelo menos até se obterem mais informações.

A preservação de uma boa qualidade do ar ambiente tem sido, desde o início dos anos 80, também uma preocupação prioritária nos trabalhos da União Europeia. Com base na experiência adquirida ao longo das últimas duas décadas, a UE tem vindo a formular e a aperfeiçoar nova regulamentação, destinada a avaliar e a combater a poluição atmosférica e que reflecte a necessidade de uma abordagem multi-poluente.

A pedra angular desta nova estratégia é a Directiva Quadro da Qualidade do ar 96/62/EC, transposta para o direito interno pelo Decreto-Lei 276/99 de 23 de Julho, que define os princípios básicos de uma estratégia da UE relativa à qualidade do ar, com o objectivo de harmonizar os procedimentos de avaliação, previsão e de informação ao público e de preservar/melhorar a qualidade do ar ambiente, obrigando ao estabelecimento de valores limite para determinados poluentes e metas para estes serem atingidos (2010 para o caso do ozono).

A concretização dos princípios e disposições definidas é feita pelas designadas "Directivas-Filhas", que têm por objectivo a regulamentação de cada poluente, através da fixação dos valores

normativos (valores-limite e limiares de alerta) e da definição de técnicas de medição e controlo desses poluentes, obrigando cada Estado Membro a monitorizar a qualidade do ar e reportar as excedências.

Neste momento existem já três "Directivas-filhas" aprovadas pelo Parlamento Europeu e publicadas no Jornal Oficial das Comunidades, relativas aos valores-limite para o dióxido de enxofre (SO₂), NO_x, partículas e chumbo (Pb) (Directiva 1999/30/CE, de 22 de Abril de 1999); para o CO e benzeno (Directiva 2000/69/CE, de 16 de Dezembro de 2000), ambas já transpostas para o direito interno português pelo DL 111/2002 de 16 de Abril. Mais recentemente surge a Directiva 2002/3/CE de 12 de Fevereiro de 2002 relativa ao ozono no ar ambiente, aprovada em discussão conjunta com a Directiva Nacional dos Tectos de Emissões (2001/81/EC) dado que esta última estabelece os limites de emissão dos poluentes NO_x, SO₂, COV e NH₃ com vista à prevenção da poluição por eutrofização, acidificação e ozono troposférico.

Esta directiva veio revogar a Directiva Comunitária 92/72/CEE, de 21 de Setembro de 1992, sobre a poluição atmosférica pelo ozono, introduzindo modificações substanciais, quer em termos de limiares (seguindo as últimas orientações produzidas pela Organização Mundial de Saúde (OMS) para o ozono em 1996), quer em termos de exigência de qualidade dos dados adquiridos pelas redes de monitorização da qualidade do ar onde o ozono é medido. Assim, são estabelecidos vários objectivos: *limiar de protecção da saúde*, a fim de salvaguardar a saúde humana no caso de incidentes de longa duração; *limiares de protecção da vegetação*, acima dos quais a vegetação pode ser afectada; *limiar de informação da população*, acima do qual existem efeitos limitados e transitórios para a saúde da população mais sensível, em caso de exposição de curta duração; *limiar de alerta à população*, acima do qual existe um risco para a saúde humana, em caso de exposição de curta duração. Foram ainda definidos valores-alvo para 2010 e objectivos a longo prazo (tendo o ano de 2020 como referência), quer para a protecção da saúde humana, quer da vegetação relativamente ao ozono. Esta Directiva estabelece ainda os métodos e critérios (de localização) comuns para a monitorização do ozono e seus precursores, não sendo, no entanto, imposta de forma quantitativa a densidade da rede.

Apesar desta Directiva-Filha ainda não ter sido transposta para o direito nacional, apresentam-se, na Tabela 2.3, os níveis de ozono nela estabelecidos e os definidos pela Portaria 623/96, de 31 de Outubro, actualmente em vigor.

Tabela 2.2. Valores para os diferentes limiares de concentração de ozono, em $\mu\text{g.m}^{-3}$, estabelecidos pela Portaria 623/96 de 31 de Outubro e pela Directiva Comunitária 2002/3/CE, de 12 de Fevereiro de 2002.

Designação	Valor aconselhado		Período considerado
	DC 02/3/CE	Portaria 623/96	
Valor-alvo para protecção da saúde	120		Valor máximo da média octo-horária (*)
Limiar para protecção da saúde		110	Média octo-horária
Valor-alvo para protecção da vegetação	AOT40 $18000 \mu\text{g.m}^{-3}\text{h}^{-1}$		Valores horários de Maio-Junho
Limiar para protecção da vegetação		200	Média horária
Objectivo longo prazo para protecção da saúde	120		Valor máximo da média octo-horária
Objectivo longo prazo para protecção da vegetação	AOT40 $6000 \mu\text{g.m}^{-3}\text{h}^{-1}$		Valores horários de Maio-Junho
Limiar de informação da população	180	180	Média horária
Limiar de alerta à população	240	360	Média horária

* Média em 8 horas do tipo móvel sem sobreposição, calculada quatro vezes ao dia com base nos oito valores horários entre a 1:00 e as 8:00; entre as 9:00 e as 16:00; entre as 17:00 e as 0:00 e entre as 13:00 e as 20:00 (hora local). Este valor não deve ser excedido mais de 25 dias por ano.

Os efeitos adversos do ozono sobre a vegetação, que se manifestam essencialmente no crescimento e na produtividade das plantas, alterando a composição das espécies com consequente perda de biodiversidade, podem, no entanto, ser melhor traduzidos por índices cumulativos, que integram no tempo a exposição. Como tal, foi adoptado em 1992 pela United Nations Economic Commission for Europe (UN-ECE) o conceito de AOT 40, "Accumulated exposure above a threshold concentration of 40 ppb", expresso em ppb.h ou ppm.h. Este índice de exposição é descontínuo, atribui um peso zero a todas as concentrações abaixo do nível de referência 40 ppb (valor estimado com base em trabalhos experimentais) e 1 a todas as concentrações verificadas acima desse nível, não significando, no entanto, que concentrações abaixo dos 40 ppb não produzam efeito sobre a vegetação.

Relativamente aos efeitos da poluição atmosférica na saúde humana, e em particular os do ozono troposférico, estes constituem actualmente uma prioridade da União Europeia e uma área de desenvolvimento de preferência no âmbito do 6º Programa de Acção em Matéria de Ambiente (EC, 2001). Esta nova política de desenvolvimento e avaliação está patente no programa CAFE (Clean Air For Europe), que tem como meta principal o estabelecimento e adopção de uma estratégia de resolução dos problemas da qualidade do ar associados às concentrações de ozono e PM10 e consequente protecção da saúde humana. Relativamente ao ozono, as emissões dos seus compostos precursores foram já reduzidas em cerca de 27% entre 1990 e 1999, devido

essencialmente à introdução de catalizadores e ao aumento do uso do gasóleo como combustível nos automóveis, e à implementação da Directiva dos Solventes (EEA, 2002).

Substanciais reduções das emissões dos precursores de ozono, através de medidas apropriadas nos diversos sectores poluentes, terão que ser feitas no futuro de modo a serem alcançados os valores guia indicados pela legislação comunitária e mais propriamente pela Directiva dos Tectos de Emissões, em particular em Portugal, Grécia, Espanha e Irlanda (Figura 2.10).

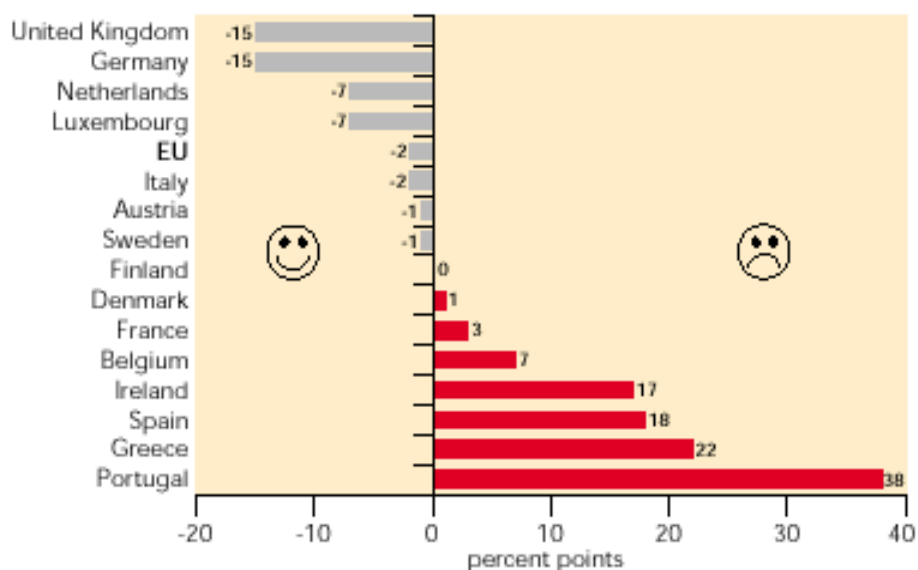


Figura 2.10. Distância (em %) entre as emissões actuais (1999) dos precursores de ozono (NO_x e COVNM) e os valores a alcançar em 2010 (indicados pela Directiva dos Tectos de Emissões Nacionais) (EEA, 2002).

Capítulo 3

3 Sistema de modelos MAR-IV

O sistema de modelos seleccionado para este estudo (Sistema MAR-IV – Modelo Atmosférico Regional) inclui um modelo meteorológico (SAI, 1995), que simula os campos tridimensionais das circulações atmosféricas; um modelo de dispersão fotoquímica (USEPA, 1990), responsável pela modelação do transporte e transformação química dos poluentes, simulando os campos de concentração dos poluentes, e um conjunto de pré e pós-processadores de dados de entrada e saída. A interligação entre os modelos é realizada por um processador que gera os ficheiros "meteorológico-dependentes" necessários ao modelo fotoquímico (Barros, 1999). Estes modelos necessitam, como dados de entrada, de informação meteorológica (radiosondagens), dados detalhados (espacial e temporalmente) de emissões e a caracterização geomorfológica da região de análise (Figura 3.1).

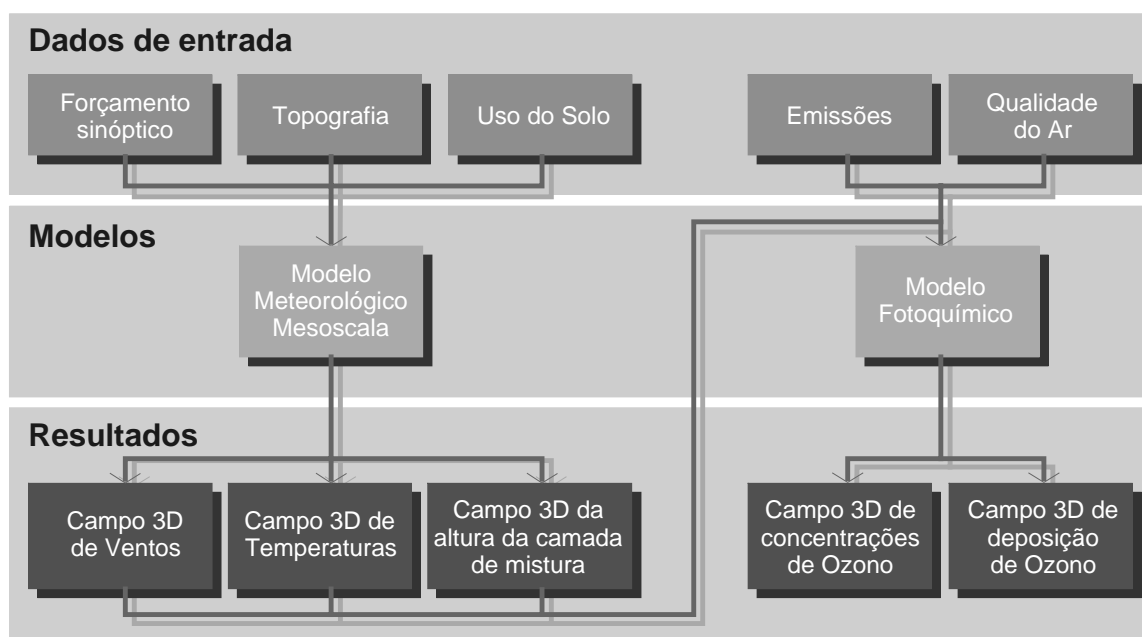


Figura 3.1. Representação esquemática do Sistema MAR-IV (Valinhas, 2000).

Este sistema de modelos foi seleccionado para este trabalho por ter sido especialmente desenvolvido para a simulação dos escoamentos de mesoscala gerados pelo aquecimento superficial diferenciado (i.e. brisas costeiras) ou em terreno de orografia complexa (i.e. circulações em encostas e vales) e para a simulação e cálculo das concentrações de ozono, tendo sido já validado e intercomparado com outros sistemas de modelos para a região de Lisboa (Barros, 1999; Borrego *et al.*, 1998b; Monteiro *et al.*, 2002). Em ambos os casos, o sistema provou ser consistente, dando resultados próximos dos valores medidos.

3.1 Modelo mesometeorológico SAIMM

3.1.1 Descrição do modelo

O modelo mesometeorológico utilizado é a última versão do Systems Applications International Mesoscale Model (SAIMM), originalmente desenvolvido por Pielke (1974) e modificado nos últimos anos por investigadores da Colorado State University. Trata-se de um modelo de prognóstico, especialmente desenvolvido para a simulação dos escoamentos de mesoscala, com escalas horizontais de 10 a 300 km (SAI, 1995).

O modelo requer informação do terreno (topografia e uso do solo) e das condições de forçamento sinóptico, mais propriamente dos perfis verticais dos parâmetros meteorológicos de inicialização: temperatura potencial, humidade específica e velocidade e direcção do vento geostrófico, à escala do domínio de cálculo.

Baseado nas equações primitivas simplificadas pela adopção das aproximações da hidrostática, da incompressibilidade e de Boussinesq, o modelo pode ser executado a uma, duas ou três dimensões e inclui o cálculo dos fluxos de calor e parametrizações detalhadas para a camada limite superficial atmosférica. O sistema de equações é desenvolvido, tal como descrito por Pielke (1984), sendo usado um fecho de primeira ordem para os termos de correlação resultantes. O sistema de coordenadas vertical é do tipo influenciado pelo terreno ("terrain following") com malha vertical variável o que simplifica a aplicação do modelo a domínios de orografia complexa (Barros, 1999).

3.1.2 Formulação do modelo

A descrição matemática dos escoamentos atmosféricos implica um sistema de equações demasiado complicado e impossível de resolver analiticamente. É necessário, por isso, recorrer às

soluções numéricas, mais ou menos complexas consoante o grau de aproximação desejado. Uma das aproximações adoptadas para a solução do sistema de equações fundamentais é a hidrostática, válida quando a razão entre a escala vertical (L_z), e horizontal (L_x) da circulação atmosférica de mesoscala é bastante inferior à unidade (Orlanski, 1981; Pielke, 1984):

$$\frac{L_z}{L_x} \ll 1 \quad (3.1)$$

Outra aproximação usada é a de Boussinesq, descrita detalhadamente por Gray e Giorgini, (1976), que prevê a eliminação das variações de massa volúmica no termo inercial, mas mantém-nas nos termos de flutuação ("buoyancy"). Esta aproximação exige que a escala vertical não seja maior que algumas centenas de metros.

Por outro lado, a aproximação da incompressibilidade é satisfeita quando a razão entre a escala vertical da circulação atmosférica de mesoscala e a escala da espessura da atmosfera simulada é bastante inferior à unidade, isto é :

$$\frac{L_z}{H_\alpha} \ll 1 \quad (3.2)$$

onde :

$$H_\alpha = \frac{R_d T_0}{g} \quad (3.3)$$

Admitindo $T_0 = 273,15$ K ter-se-á $H_\alpha = 8002$ m, o que mostra que esta aproximação é aplicável para a escala vertical (L_z) das circulações de mesoscala (algumas centenas de metros). A aproximação da incompressibilidade é também aplicável quando as variações de massa volúmica não são significativas, o que corresponde à realidade na escala do domínio de aplicação do modelo.

A transformação das equações de base de coordenadas cartesianas para o sistema de coordenadas influenciadas pelo terreno é feita admitindo a aproximação de declive suave (Pielke e Martin, 1981). Esta aproximação requer que:

$$\tan(\beta) \ll 1 \quad (3.4)$$

onde β é o ângulo do declive do terreno. Esta aproximação simplifica bastante a transformação das equações de base para o sistema de coordenadas influenciadas pelo terreno (Pielke e Martin, 1981), definidas como:

$$z^* = \bar{s} (z - z_G) \quad (3.5)$$

onde s é a altura do topo do domínio em coordenadas Cartesianas (s é uma superfície plana), z a coordenada cartesiana vertical e z_G a altura do solo. Com estas aproximações, as equações fundamentais em coordenadas influenciadas pelo terreno são :

- A equação da conservação da quantidade de movimento segundo u :

$$\frac{du}{dt} = -\theta \frac{\partial \pi}{\partial x} + g \left(\frac{z^* - \bar{s}}{\bar{s}} \right) \frac{\partial z_G}{\partial x} + f(v - v_g) + \left(\frac{\bar{s}}{\bar{s} - z_G} \right)^2 - \frac{\partial}{\partial z^*} \left(K_m \frac{\partial u}{\partial z^*} \right) \quad (3.6)$$

- A equação da conservação da quantidade de movimento segundo v :

$$\frac{dv}{dt} = -\theta \frac{\partial \pi}{\partial y} + g \left(\frac{z^* - \bar{s}}{\bar{s}} \right) \frac{\partial z_G}{\partial y} - f(u - u_g) + \left(\frac{\bar{s}}{\bar{s} - z_G} \right)^2 - \frac{\partial}{\partial z^*} \left(K_m \frac{\partial v}{\partial z^*} \right) \quad (3.7)$$

- A equação da conservação da quantidade de movimento segundo w , simplificada pela aproximação hidrostática :

$$\frac{\partial \pi}{\partial z^*} = \left(\frac{\bar{s} - z_G}{\bar{s}} \right) \frac{g}{\theta} \quad (3.8)$$

- A equação da conservação da energia :

$$\frac{d\theta}{dt} = \left(\frac{\bar{s}}{\bar{s} - z_G} \right)^2 \frac{\partial}{\partial z^*} \left(K_h \frac{\partial \theta}{\partial z^*} \right) + S_\theta \quad (3.9)$$

- A equação para a conservação da água :

$$\frac{dq}{dt} = \left(\frac{\bar{s}}{\bar{s} - z_G} \right)^2 \frac{\partial}{\partial z^*} \left(K_h \frac{\partial q}{\partial z^*} \right) + S_q \quad (3.10)$$

- E por fim a equação da continuidade (conservação da massa):

$$\frac{\partial w^*}{\partial z^*} = - \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \frac{1}{s - z_g} \left(u \frac{\partial z_g}{\partial x} + v \frac{\partial z_g}{\partial y} \right) \quad (3.11)$$

onde x , y e z^* resultam da transformação em coordenadas influenciadas pelo terreno, e u , v e w^* são as correspondentes componentes da velocidade. Os termos S_θ e S_q são os termos fonte/sumidouro para a temperatura potencial e humidade, respectivamente.

Durante o processo de preparação para a discretização, o cálculo da média dos termos que constituem as equações de base leva ao aparecimento de outras variáveis, não definidas no sistema, que são o produto dos valores de flutuação turbulenta das variáveis dependentes - correlação dupla. A definição destes termos, passa pelo desenvolvimento de equações de prognóstico que conduzem à geração de novas variáveis de correlação de ordem superior. Aparentemente, este ciclo poderia ser mantido *ad infinitum* o que tornaria a solução do sistema impossível. Assim, é necessário fechar este ciclo, relacionando os termos de flutuação turbulenta com variáveis escalares definidas, o chamado fecho do sistema. Embora o fecho do sistema de equações possa ser realizado em qualquer momento, normalmente é feito usando relações de prognóstico apenas para o primeiro ou segundo momento. Estes esquemas são denominados fechos de primeira ou segunda ordem, respectivamente.

No caso do modelo SAIMM, o cálculo da turbulência (mais propriamente dos fluxos turbulentos) é conseguido através da aplicação de um fecho de turbulência de primeira ordem com base na teoria K (através dos coeficientes de difusividade). O princípio básico para este processo assenta em relacionar os produtos de flutuação turbulenta com variáveis de ordem inferior. Isto é, são retidas apenas as equações de prognóstico de ordem zero para as variáveis médias como o vento, temperatura e humidade. Os termos indefinidos num sistema deste tipo seriam as flutuações turbulentas (correlações duplas) que teriam que ser parametrizadas. O fluxo de uma dada quantidade d , é assim expressa em termos do seu gradiente médio por analogia com a difusão de Fick:

$$\overline{w'\theta'} = -K \frac{\partial \theta}{\partial z} \quad (3.12)$$

onde K é a difusividade turbulenta. A metodologia para o cálculo da difusividade turbulenta foi desenvolvida por Ulrickson (1988) e foi baseada num estudo elaborado por Therry e Lacarrere (1983). Para além dos fluxos turbulentos, um outro processo físico importante a ser parametrizado pelo modelo é a radiação e o balanço radiativo superficial (SAI, 1995).

3.2 Modelo fotoquímico UAM-IV

O Urban Airshed Model (UAM) (USEPA, 1990) é um modelo que tem vindo a ser sucessivamente desenvolvido desde o início dos anos 70 nos Estados Unidos, adaptado e aplicado em diversos países Europeus e no Japão.

Trata-se de um modelo Euleriano tridimensional desenvolvido para a simulação dos processos físico-químicos associados à produção, transporte, dispersão e deposição de poluentes atmosféricos, reactivos e inertes, mas, tal como já referido, especialmente concebido para a simulação de oxidantes fotoquímicos como o ozono.

As variáveis meteorológicas necessárias ao modelo, nomeadamente o campo de ventos, temperatura superficial e altura de camada de mistura, são obtidas a partir dos campos meteorológicos gerados pelo modelo SAIMM atrás descrito. Dada a diferença existente entre a estrutura vertical dos modelos (meteorológico e fotoquímico), as componentes zonal e meridional do vento geradas no modelo mesometeorológico são interpoladas para cada nível do domínio de cálculo do modelo fotoquímico. Os níveis no modelo fotoquímico são pré-definidos pela divisão equitativa do domínio vertical, tendo em conta o número de níveis a considerar e a sua distribuição acima e abaixo da camada de mistura.

O modelo considera fontes emissoras antropogénicas e biogénicas, em área, variáveis no tempo e no espaço. Possui ainda um módulo específico para o cálculo da sobrelevação das emissões provenientes de fontes pontuais, de elevada potência, permitindo assim, colocar as emissões deste tipo de fonte no nível vertical adequado.

As reacções químicas na atmosfera são simuladas pelo mecanismo fotoquímico Carbon Bond IV, onde são consideradas 85 reacções e 23 espécies químicas (ver ponto 3.2.2).

Admite-se que a remoção dos poluentes é realizada por um processo de deposição seca, utilizando o conceito de velocidade de deposição, tendo em conta a cobertura do solo e o cálculo das condições micrometeorológicas na camada adjacente à superfície.

O esquema numérico é composto por vários passos fraccionados. A parte advectiva é resolvida por um método proposto por Smolarkiewicz (Barros, 1999). A componente dispersiva recorre à diferenciação finita clássica, explícita para a difusão horizontal e implícita para a difusão vertical. As reacções químicas são resolvidas por um esquema quasi-estacionário para as espécies de baixa massa molecular e alta reactividade e um algoritmo de Crank-Nicholson, numericamente mais eficiente, para a solução das restantes espécies.

O modelo deve ser aplicado para períodos curtos, de 8 a 72 horas, sobre um domínio até 500 km, e com uma malha de cálculo rectangular de 2 a 20 km de lado. Na vertical podem considerar-se vários níveis, variáveis no tempo e no espaço (USEPA, 1990), estando o seu número dependente da capacidade de cálculo disponível.

3.2.1 Formulação do modelo

O UAM tem por base a solução da equação da continuidade, a qual expressa a conservação da massa de cada poluente num escoamento. Assim, considere-se a equação da continuidade normalizada para a dimensão vertical do domínio (Killus *et al.*, 1977):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\Delta H c_i) + \frac{\partial}{\partial x}(u \Delta H c_i) + \frac{\partial}{\partial y}(v \Delta H c_i) + \frac{\partial}{\partial \rho}(w c_i) = \\ \frac{\partial}{\partial x} \left(K_H \Delta H \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_H \Delta H \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial \rho} \left(K_V \frac{\partial c_i}{\partial \rho} \right) + R_i \Delta H + S_i \Delta H + L_i \Delta H \end{aligned} \quad (3.13)$$

onde,

$$W = w - u \left(\frac{\partial h}{\partial x} + \rho \frac{\partial \Delta H}{\partial x} \right) - v \left(\frac{\partial h}{\partial y} + \rho \frac{\partial \Delta H}{\partial y} \right) - \rho \frac{\partial \Delta H}{\partial t}$$

$$\rho = \frac{z - h(x, y)}{\Delta H}$$

c_i - concentração do poluente i função do espaço x, y, z e do tempo t ;

ΔH - extensão vertical do domínio de modelação;

u, v, w - componentes horizontal (u, v) e vertical (w) da velocidade do vento;

K_H, K_V - coeficientes de difusividade turbulenta horizontal e vertical;

R_i - produção efectiva do poluente reactivo i ;

S_i - taxa de emissão do poluente i ;

L_i - taxa de remoção do poluente i pela superfície;

$h(x,y)$ - cota do terreno.

Para a solução numérica desta equação, para um determinado intervalo de tempo, o modelo utiliza uma aproximação de diferenças finitas denominada método dos passos fraccionados (USEPA, 1990). Esta técnica permite transformar o problema tridimensional original (x, y, z, t) , numa série de três problemas bi-dimensionais em (x, t) , (y, t) e (p, t) resolvidos sequencialmente e aos quais é adicionado mais um, para a inclusão do mecanismo de reacção química :

Advecção e difusão segundo x ,

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Delta H c_i) + \frac{\partial}{\partial x}(u \Delta H c_i) = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_H \Delta H \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (3.14)$$

Advecção e difusão segundo y

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Delta H c_i) + \frac{\partial}{\partial y}(v \Delta H c_i) = \frac{\partial}{\partial y} \left(K_H \Delta H \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) \quad (3.15)$$

Advecção e difusão segundo z

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Delta H c_i) + \frac{\partial}{\partial p}(w c_i) = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{K_v}{\Delta H} \frac{\partial c_i}{\partial p} \right) + S_i \Delta H \quad (3.16)$$

Mecanismo químico

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Delta H c_i) = R_i \Delta H \quad (3.17)$$

As emissões e a deposição são consideradas no terceiro passo.

Quando a região é segmentada em n camadas, haverá n sistemas de equações com os passos anteriores, diferindo entre elas apenas na definição de ΔH .

A advecção no UAM é introduzida pela especificação das componentes zonal e meridional do vento em cada nível vertical. A componente vertical do vento é calculada no UAM a partir da equação da conservação da massa.

No modelo assume-se que a dispersão dos poluentes é proporcional ao gradiente de concentrações. O factor de proporcionalidade é traduzido pelos coeficientes de difusividade turbulenta (K_H e K_V na equação da continuidade).

3.2.2 O mecanismo reactivo químico

Normalmente, são usadas duas aproximações para condensar um mecanismo cinético num número razoável de espécies e de reacções para uso em modelos de qualidade do ar: "agregação" (lump), feita em termos da reactividade de moléculas inteiras; e "ligação de carbono" (carbon-bond), realizada em termos da reactividade das diferentes estruturas moleculares, classificando-as segundo o número ou tipo de ligação entre átomos de carbono. Na primeira aproximação as espécies orgânicas com produtos e taxas de reacção semelhantes são combinadas numa única espécie dita "agregada". Na aproximação do tipo "ligação de carbono" as espécies orgânicas são desagregadas segundo o tipo das suas ligações de carbono independentemente da molécula em que ocorrem.

O "Carbon Bond Mechanism", CB IV, usado no UAM trata as reacções de quatro tipos diferentes de espécies: espécies inorgânicas; espécies orgânicas que, pela especificidade ou importância para o ambiente, são tratadas individualmente; espécies orgânicas, tratadas pela aproximação de "carbon-bond"; e espécies orgânicas, tratadas pela aproximação "lumped". Há, no entanto algumas espécies químicas que são tratadas explicitamente, devido a características próprias (ex. reactividade), como é o caso do formaldeído, do eteno e do isopreno.

A aproximação por "carbon-bond" é usada para descrever a química de três tipos diferentes de ligações existentes na maioria das moléculas orgânicas. As ligações simples entre átomos de carbono, PAR (parafinas), usadas para representar a química dos alcanos e a maioria dos grupos alquilo existentes noutros compostos orgânicos; a representação OLE (olefinas), usada para descrever a química das ligações duplas carbono-carbono existentes nos 1-alcenos; e a representação ALD 2, que também contém dois átomos de carbono, usada para representar o grupo -CHO e o átomo de carbono adjacente no acetaldeído e outros aldeídos de peso molecular superior. Esta representação é igualmente usada para as espécies 2-alceno, dado que estas espécies reagem rapidamente no ambiente atmosférico natural produzindo aldeídos.

Por outro lado, a representação dos compostos aromáticos é feita de duas formas: o tolueno (TOL), que representa as espécies de 7 átomos de carbono, nos quais estão incluídas as estruturas dos

monoalquilbenzenos, sendo a sua química baseada nas reacções do tolueno; e o xileno (XYL), que representa as estruturas de 8 carbonos usada para a representação dos dialquilbenzenos e os trialquilbenzenos, sendo a sua química baseada no m-xileno. No entanto, este mecanismo completo (CBM-EX) envolve 204 reacções e 87 espécies o que torna difícil a sua utilização em modelos de qualidade do ar.

O mecanismo CB IV resulta de um trabalho de condensação do mecanismo CBM-EX, passando a envolver apenas cerca de 80 reacções e 23 espécies químicas diferentes, e tornando viável a sua utilização sem comprometer significativamente a qualidade da solução alcançada. Para solucionar o sistema de equações resultante da aproximação CB IV, o UAM usa um esquema quasi-estacionário para as espécies de baixa massa molecular e alta reactividade e um algoritmo de Crank-Nicholson, numericamente mais eficiente, para a solução das restantes espécies (USEPA, 1991). Na tabela 3.1 é apresentada uma lista das espécies usadas no mecanismo CB-IV do UAM.

Tabela 3.1. Definição das principais espécies usadas no UAM (CB IV).

Espécies UAM	Nome da espécie química	Espécies UAM	Nome da espécie química
NO	Óxido de azoto	OLE	Ligação de carbono olifínica (C=C)
NO ₂	Dióxido de azoto	ETH	Eteno (CH ₂ =CH ₂)
O ₃	Ozono	TOL	Tolueno (C ₆ H ₅ -CH ₃)
HONO	Ácido nitroso	CRES	Cresol e fenóis de maior peso molecular
HNO ₃	Ácido nítrico	OPEN	Fragmentos de ácidos aromáticos
PNA	Ácido peroxinítrico (HO ₂ NO ₂)	XYL	Xileno (C ₆ H ₆ -CH ₃) ₂
H ₂ O ₂	Peroxido de hidrogénio	MGLY	Metil de Glioxal (CH ₃ C(O)C(O)H)
CO	Monóxido de carbono	NXOY	Total de compostos azotados (NO+NO ₂ +N ₂ O ₅ +NO ₃)
FORM	Formaldeído (CH ₂ =O)	MEOH	Metanol (opção)
ALD2	Aldeídos de elevado peso molecular (RCHO, R>H)	ETOH	Etanol (opção)
PAN	Peroxiacetil nitrato (CH ₃ C(O)O ₂ NO ₂)	ISOP	Isopreno (opção)
PAR	Ligação de carbono parafínica (C-C)		

A remoção de poluentes da atmosfera pode verificar-se por diversos processos físicos ou químicos ou por deposição, consoante as condições atmosféricas e/ou tipo de superfícies e poluente. O processo de remoção por deposição é tratado pelo modelo em termos de resistências à transferência de massa em analogia com o conceito de resistências eléctricas (Barros, 1999).

Capítulo 4

4 Campanha experimental CZCM – ar

Para uma melhor compreensão das circulações atmosféricas que afectam as zonas costeiras, bem como a sua influência na dispersão e deposição de poluentes atmosféricos, são fundamentais as campanhas experimentais. Estas campanhas, através da recolha intensiva de dados, permitem a caracterização meteorológica e da qualidade do ar de uma dada região, em particular de locais não contemplados pela rede local de monitorização, consolidando o conhecimento no domínio da poluição atmosférica.

A aquisição de dados reais, susceptíveis de serem usados para a investigação científica na validação de modelos de simulação numérica é outro aspecto importante da realização deste tipo de trabalho de campo. Como tal, foram já realizadas no passado diversas campanhas experimentais em zonas costeiras nacionais, nomeadamente na região de Aveiro e Lisboa (Coutinho, 1995; Coutinho *et al*, 1998; Borrego *et al*, 1998 a, 1999; Barros, 1999; Pio *et al*, 2001).

4.1 Objectivos e descrição da campanha

A campanha experimental descrita nesta dissertação decorreu entre 24 de Junho e 2 de Julho de 2001 na região apresentada na Figura 4.1. Este trabalho de campo foi efectuado no âmbito de um projecto - Estudo da poluição fotoquímica nas zonas costeiras, da Unidade de Investigação Centro das Zonas Costeiras e do Mar (CZCM), sob a responsabilidade do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro (DAOUA) e com a participação do Instituto de Meteorologia (IM).

Este trabalho experimental teve como intuito e objectivos principais a avaliação da qualidade do ar nesta região costeira e o estudo e compreensão dos fenómenos atmosféricos de dispersão e transporte, responsáveis pela poluição fotoquímica nas zonas costeiras, nomeadamente a importância e o papel das circulações de mesoscala (como as brisas marítimas) no transporte dos poluentes.

Para tal foram seleccionados três locais: Aveiro, Sangalhos e Covelo, seguindo o alinhamento dos ventos dominantes de N-NW. Para além deste factor, a localização das três estações obedeceu a critérios pré-definidos pela União Europeia e usados para o estabelecimento da rede de monitorização europeia EUROAIRNET (EEA, 1999b), desenvolvida com a objectivo de obter informação sobre concentrações de fundo, adequada e necessária para a avaliação da qualidade do ar ao nível europeu. Estes critérios têm em conta a distribuição espacial das populações e dos ecossistemas e a distribuição espacial e temporal da exposição a cada poluente. Tendo em conta os critérios referidos e a decisão estabelecida na Directiva Comunitária 97/101/EC as 3 estações classificam-se como estações de fundo ("background"), sendo as de Aveiro (Lota) e Sangalhos de carácter urbano/suburbano e a estação do Covelo do tipo rural.

No sentido de validar as medições efectuadas, realizaram-se procedimentos de calibração adequados e um ensaio geral que decorreu no Campus Universitário durante o período de 4 de Maio a 19 de Junho do mesmo ano.

Em cada posto de monitorização foi instalada uma estação meteorológica automática (com sistema de aquisição de dados), equipada para medir temperatura, humidade relativa, direcção e velocidade do vento. Para a monitorização da qualidade do ar foram utilizados analisadores automáticos de medição da concentração dos poluentes NO_x , CO, SO_2 e O_3 . Os COV foram amostrados manualmente e analisados por técnica cromatográfica.

4.2 Estrutura da campanha

4.2.1 Localização e caracterização das estações no domínio de estudo

A região em estudo é geomorfologicamente diversificada, com uma elevada cobertura florestal, constituída essencialmente por pinheiros (*Pinus pinaster*) e eucaliptos (*Eucalyptus globulus*). A presença da Ria de Aveiro, estendida na direcção N-S ao longo da costa durante cerca de 50 km, e da bacia hidrográfica do Rio Vouga conduz a planícies extensas junto ao litoral, existindo, no entanto, alguns acidentes orográficos de relativa importância no interior do domínio (Figura 4.1):

Serra do Caramulo (1071 m), Serra de Arada (1119 m) e Serra do Buçaco (570 m). Estes acidentes orográficos são circundados por outros mais importantes e significativos: Serra da Lousã a Sul, Serra da Estrela a Este, e a Serra de Montemuro a Norte. Trata-se de uma região relativamente povoada, com quase 4 milhões de habitantes, e com uma actividade industrial elevada, principalmente junto às cidades mais importantes, Aveiro, Coimbra e Porto. Nas planícies aluvionares, que se desenvolvem para o interior, a actividade predominante é a agricultura e a criação de gado.



Legenda: 1- Serra de Montemuro; 2- Serra de Arada; 3- Serra do Caramulo; 4- Serra do Buçaco; 5- Serra do Açor; 6- Serra da Lousã

Figura 4.1. Localização das estações de monitorização.

Os três locais de monitorização escolhidos – Aveiro, Sangalhos e Covelo – situam-se aproximadamente em linha recta segundo a direcção noroeste (NW) – sudeste (SE), com Aveiro e Covelo nas extremidades, separadas por uma distância de cerca de 60 km (Figura 4.1). Tal como já referido, esta distribuição das estações de monitorização tinha como objectivo estudar o fenómeno da circulação de brisa (de direcção NW), permitindo que as mesmas massas de ar atravessassem cada uma das estações, com intervalos de 2 a 4 horas, dependendo da intensidade do vento.

A monitorização meteorológica e da qualidade do ar foi planeada tendo em conta os objectivos propostos para a campanha, assim como o equipamento disponível e as condicionantes técnicas implícitas à sua instalação segura.

Para as observações à superfície, as torres meteorológicas encontravam-se equipadas com sistema de aquisição de dados automático (direcção do vento - catavento; intensidade do vento – anemómetro; temperatura e humidade relativa do ar – sensor combinado), com um intervalo de aquisição de 5 minutos.

Para além dos dados de superfície, foram ainda executadas, na estação de Sangalhos, observações aerológicas (radiosondagens) na camada limite da baixa troposfera. Para tal, foram utilizados três sistemas de sondagens: a) balão piloto e teodolito óptico para observações do rumo e intensidade do vento médio entre camadas; b) balão livre com três tipos de sondas, sondas AIR (temperatura do ar), sondas RS80-15G (pressão, rumo e intensidade do vento, temperatura e humidade relativa do ar) e sondas RS80-15 (pressão, temperatura e humidade do ar), e ainda c) sondagens executadas com um balão cativo com duas sondas acopladas, uma RS80-15G e uma ozonossonda.

Relativamente à monitorização da qualidade do ar (Tabela 4.1), foram utilizados analisadores automáticos para o ozono (princípio da absorção da radiação Ultra-Violeta emitida por lâmpada de mercúrio), para os óxidos de azoto (princípio da quimioluminescência) e para o dióxido de enxofre (princípio da fluorescência pulsada). Os COV leves (de C2 a C5) foram amostrados através de *canisters*, e os COV pesados (de C5 a C11) recolhidos com tubos, e analisados ambos por cromatografia gasosa com detector FID (Flame Ionization Detector).

Tabela 4.1. Localização das estações de qualidade do ar e poluentes medidos.

Local	Altitude (m)	Distância mar (km)	Lat. (N)	Long. (W)	SO ₂	NO	NO ₂	O ₃	COV
Aveiro/Lota	0	5	40°38'	8°40'		X	X	X	X
Sangalhos	50	30	40°25'	8°25'	X			X	X
Covelo	279	65	40°18'	8°05'		X	X	X	X

De forma a uma melhor interpretação e justificação dos resultados obtidos durante o período de amostragem, introduzir-se-ão em traços gerais, algumas características físicas dos locais.

4.2.1.1 Aveiro/Lota

O concelho de Aveiro situa-se no litoral Norte de Portugal. A proximidade do oceano e a presença da ria confere determinadas características ao clima desta região, designadamente no que se refere à amplitude da variação diária da temperatura do ar, à ocorrência de nevoeiros e ao regime de ventos.

O local de medição, Lota, situa-se entre as salinas da Ria de Aveiro, num terreno particular gentilmente cedido para a realização da campanha (Figura 4.2).

Este local é caracterizado por não se encontrar sobre a influência directa de fontes de poluição, sendo, no entanto, representativo da área geográfica envolvente. Esta é limitada a Oeste pelo Oceano Atlântico, a Norte pelo concelho de Estarreja, a Este pela auto-estrada A1 e a Sul pela estrada IP5. Neste local colocou-se uma estação móvel onde foi instalado o equipamento necessário para a realização da campanha, sendo a monitorização efectuada no topo da estação móvel, a aproximadamente 5 metros do solo.

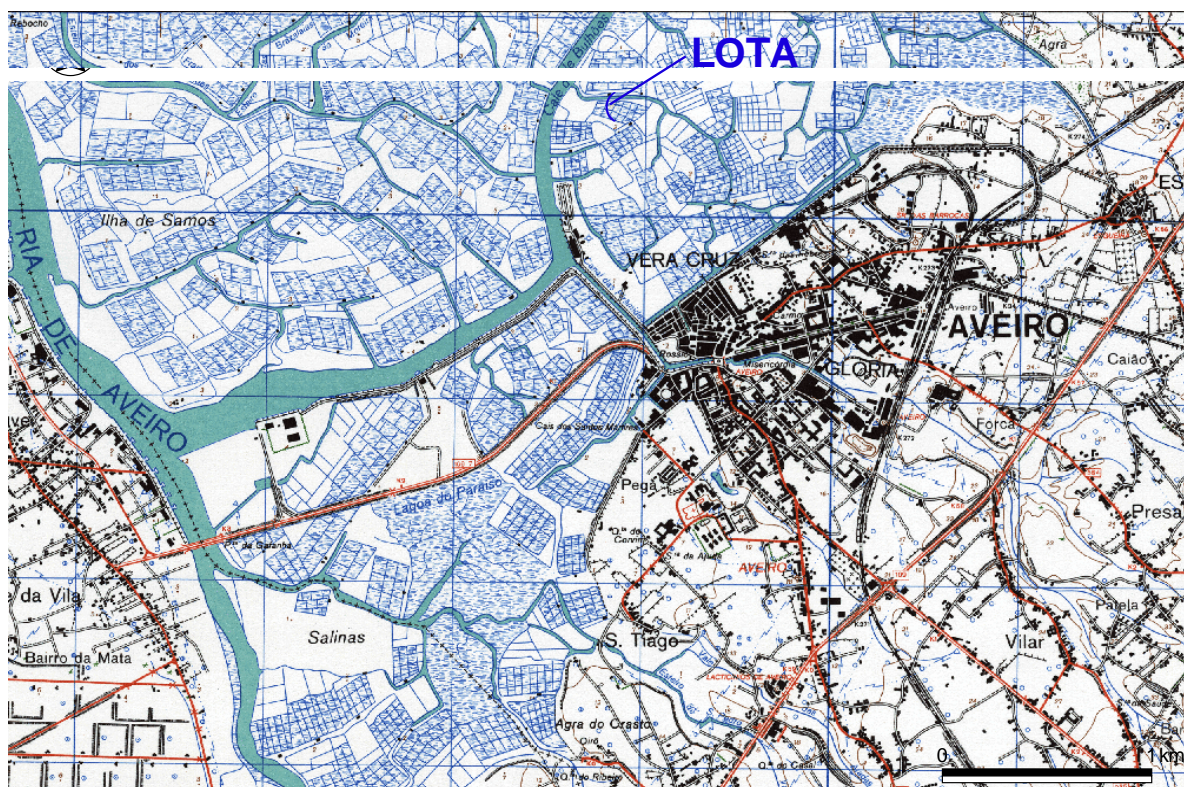


Figura 4.2. Localização da estação de monitorização de Aveiro/Lota.

4.2.1.2 Sangalhos

A freguesia de Sangalhos, do concelho de Anadia, distrito de Aveiro, situa-se no cume de uma encosta que domina o Vale do rio Cértima, desfrutando de amplo panorama que se estende, do lado Sul até à Serra do Buçaco e, da nascente até ao cume da Serra do Caramulo. A região está compreendida nas zonas de clima temperado quente de predominância atlântica. A vila de Sangalhos a meio caminho entre as cidades de Aveiro (24 km) e Coimbra (32 km), confronta a Norte com Oliveira do Bairro; a Sul com Mogofores, a nascente com Aguada de Baixo e a poente com Amoreira da Gândara. A freguesia é servida pela EN 238, sendo esta estrada também ponte de ligação à EN1 (IC2), a cerca de 2,5 km a Sul de Sangalhos.

O local de amostragem seleccionado situava-se na zona limite urbana de Sangalhos, no edifício da Junta de Freguesia desta vila (Figura 4.3). O equipamento necessário foi colocado numa das salas deste edifício e a monitorização efectuada no topo do edifício, a cerca de 10 metros do solo.

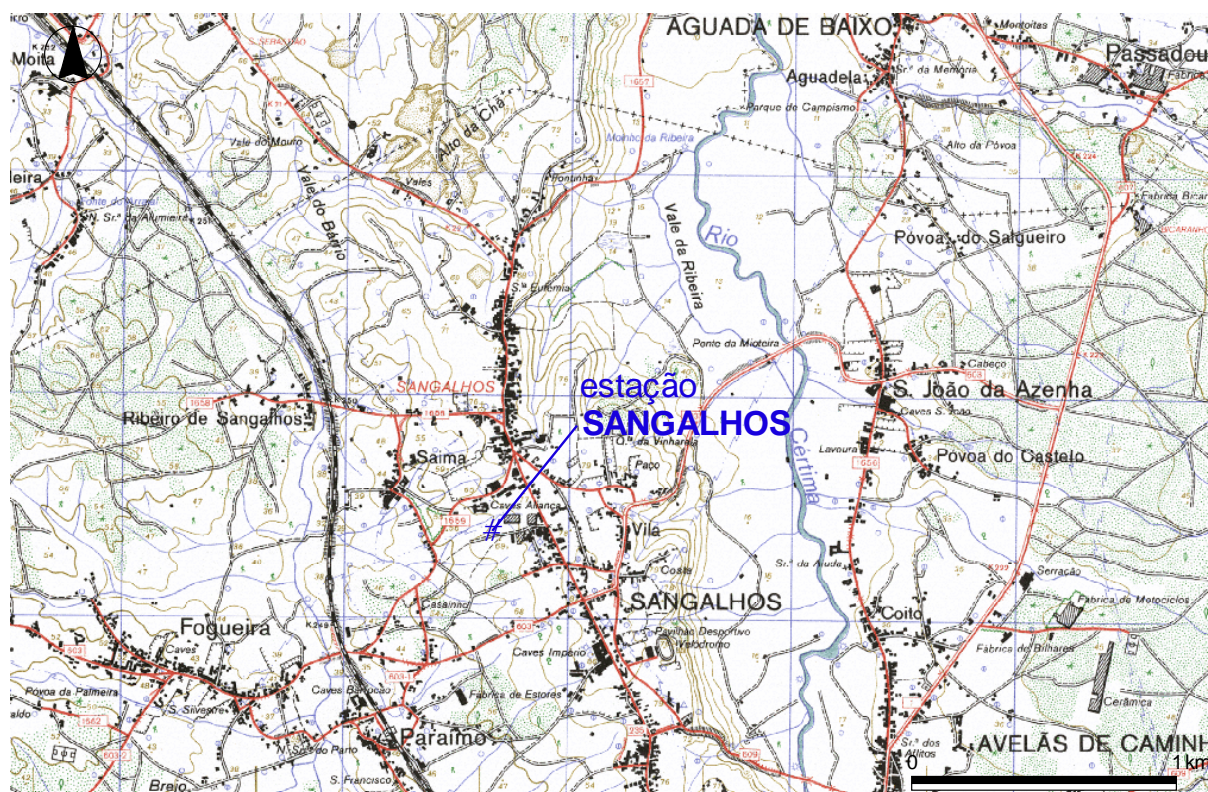


Figura 4.3. Localização da estação de monitorização de Sangalhos.

4.2.1.3 Covelo

A freguesia do Covelo, concelho de Tábua, confronta a Norte com Ázere, a Sul com Moita da Serra, a Este com Espariz e a Oeste com Sampaio de Mondego, e é servida pela EN 634. O local de amostragem pode ser considerado como rural, dado o aglomerado populacional ser bastante reduzido, estando situado num terreno de cultivo particular, situado nas traseiras do edifício da Junta de Freguesia de Covelo de Cima (Figura 4.4). Os analisadores da qualidade do ar foram instalados no interior de um contentor e a monitorização meteorológica efectuada numa torre meteorológica de 10 metros de altura.

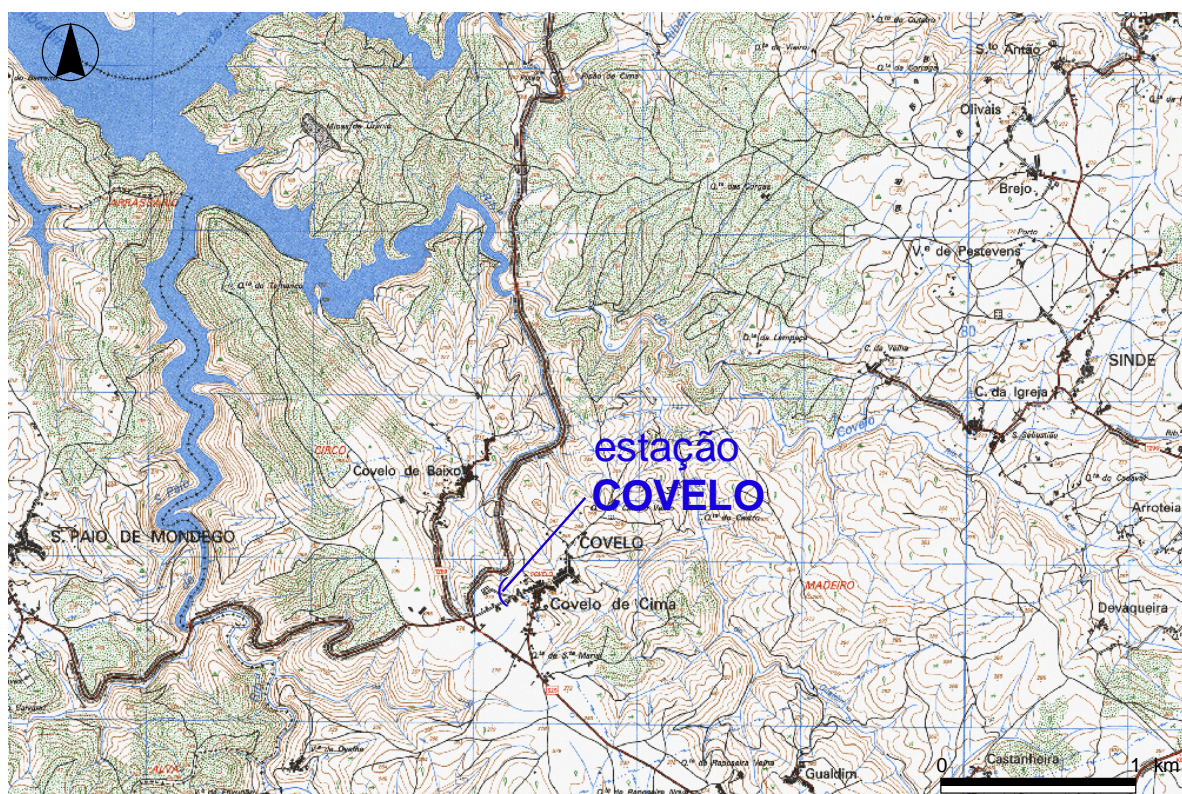


Figura 4.4. Localização da estação de monitorização do Covelo.

4.2.2 Condições sinópticas existentes durante o período da campanha

Para a caracterização sinóptica do período da campanha foi utilizada a informação das cartas meteorológicas e imagens de satélite obtidas durante esse período, designadamente as cartas meteorológicas de superfície e a 500 hPa (às 12UTC e 00UTC) e as imagens na zona do visível e infravermelho obtidas pelo satélite METEOSAT (Anexo A). Estas imagens revelam-se bastante importantes, pois permitem distinguir e caracterizar a variação dos sistemas nebulosos nas regiões

do Atlântico e Península Ibérica. As cartas meteorológicas, em conjunto com a restante informação, permitem caracterizar os aspectos gerais da circulação atmosférica na baixa troposfera, a natureza das massas de ar presentes e a cobertura de nuvens na região.

Podem dividir-se em 3 fases as condições meteorológicas verificadas durante a campanha experimental, todas elas, situações características do período de Verão na região costeira do litoral Norte.

A situação meteorológica sinóptica começou por ser dominada, de 24 a 26 de Junho, por uma circulação de NE na baixa troposfera, isto é, abaixo de 1 km, determinada pela formação de uma depressão sobre o Sudoeste da Península Ibérica (Figura 4.5a) e por uma crista anticiclónica a 500 hPa que se estendia até França e sobre o Norte de Espanha (Figura 4.5b). As situações sinópticas com estas características, típicas desta época do ano, definem-se por baixas térmicas (Berry, 1998).

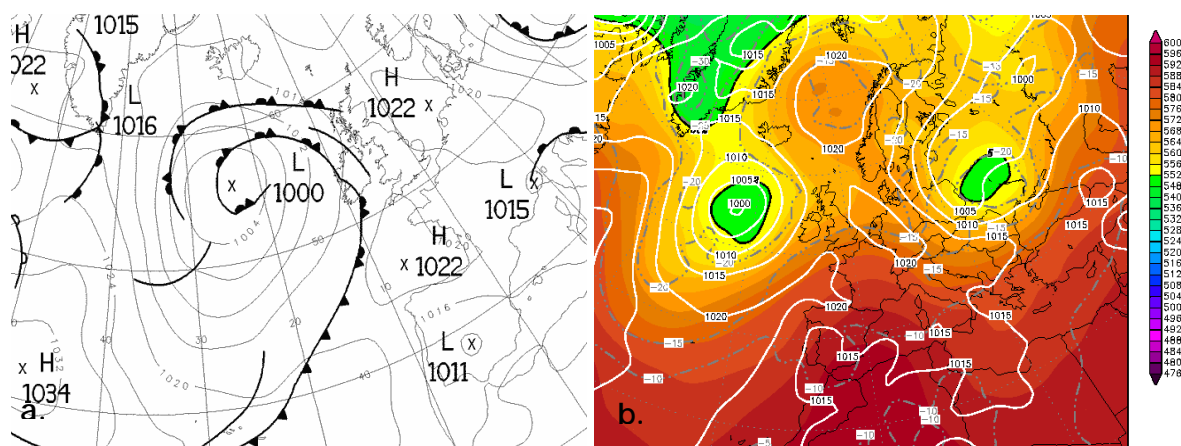


Figura 4.5. Cartas de pressão à superfície (a) e de altura de geopotencial a 500 hPa (b) em 24 de Junho de 2001 às 12 UTC (Universal Time Coordinate) (URL1,2).

Durante a madrugada e a manhã do dia 27 de Junho, o céu esteve encoberto (ver Anexo A) e houve períodos de chuva fraca, devido à aproximação de uma superfície frontal fria à Península Ibérica, que se deslocava lentamente para Leste sobre o Atlântico. Esta circulação de Sudoeste estende-se à baixa troposfera, só voltando para Oeste após a passagem da frente fria. No início da tarde já havia, de facto, redução da nebulosidade e, a partir do princípio da noite, o céu estava limpo e o vento soprava fraco de Norte-Nordeste.

De 28 de Junho a 30 de Junho, as circulações predominantes na baixa troposfera eram de Oeste-Noroeste, associadas ao centro de altas pressões sobre a Península Ibérica com fracos gradientes de pressão (Figura 4.6a); as circulações de Oeste-Noroeste estendiam-se a toda a troposfera nesta região (Figura 4.6b).

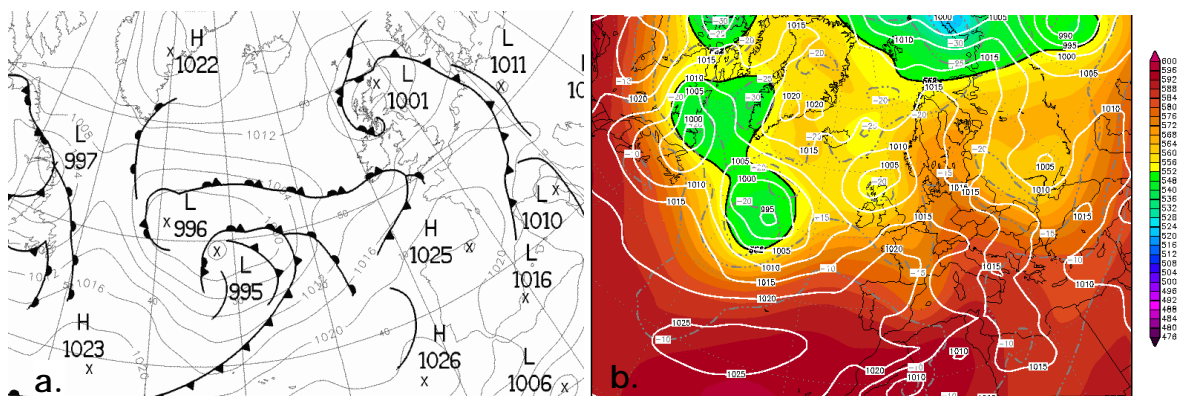


Figura 4.6. Cartas de pressão à superfície (a) e de altura de geopotencial a 500hPa (b) em 28 de Junho de 2001 às 12 UTC (URL1,2).

A partir do dia 30 e até ao fim do período da campanha (2 de Julho), a situação sinóptica caracterizava-se novamente por baixa térmica: estado do tempo condicionado pela formação da depressão sobre o Sudoeste da Península Ibérica (Figura 4.7a e 4.8a) e por uma crista anticiclónica a 500 hPa (Figura 4.7b e 4.8b).

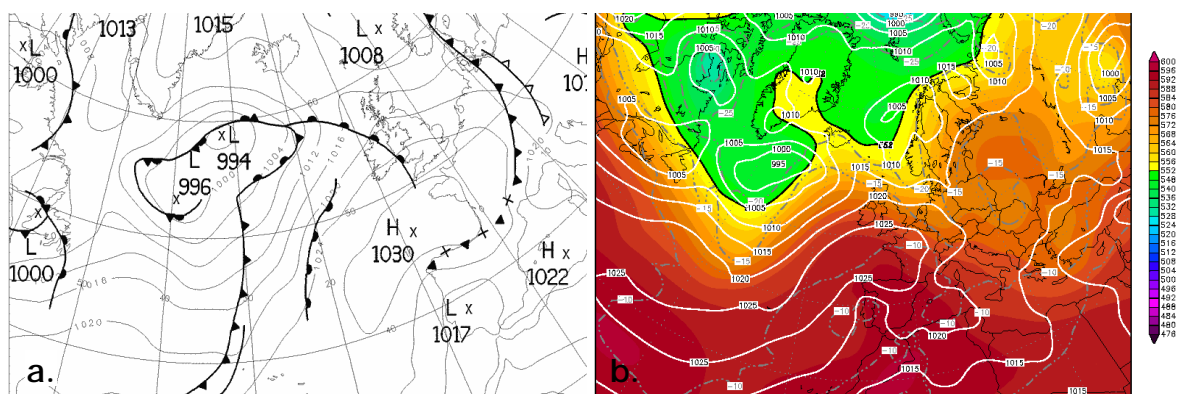


Figura 4.7. Cartas de pressão à superfície (a) e de altura de geopotencial a 500 hPa (b) em 1 de Julho de 2001 às 12 UTC (URL1,2).

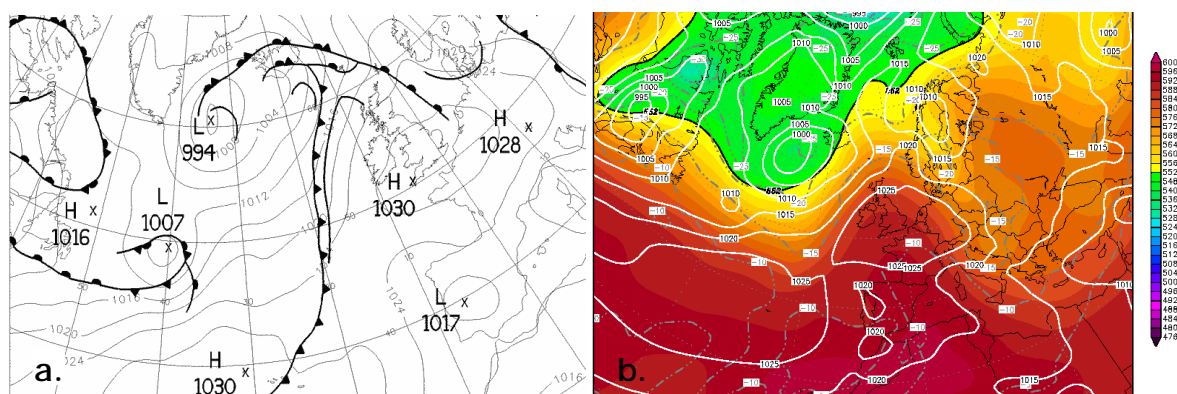


Figura 4.8. Cartas de pressão à superfície (a) e de altura de geopotencial a 500 hPa (b) em 2 de Julho de 2001 às 12 UTC (URL1,2).

4.3 Tratamento e análise dos resultados

Os dados obtidos durante o período da campanha foram objecto de validação, processamento e arquivo. Em seguida, apresenta-se uma síntese da análise dos dados meteorológicos e de qualidade do ar registados durante a campanha.

4.3.1 Dados meteorológicos

4.3.1.1 Temperatura e humidade relativa do ar

Na Figura 4.9 estão representadas as oscilações da temperatura e da humidade relativa do ar registadas nas estações de monitorização da campanha (período de integração de 5 minutos). Tal como seria de esperar, verifica-se um comportamento complementar destes dois parâmetros, isto é, quando a temperatura aumenta, a humidade relativa do ar diminui.

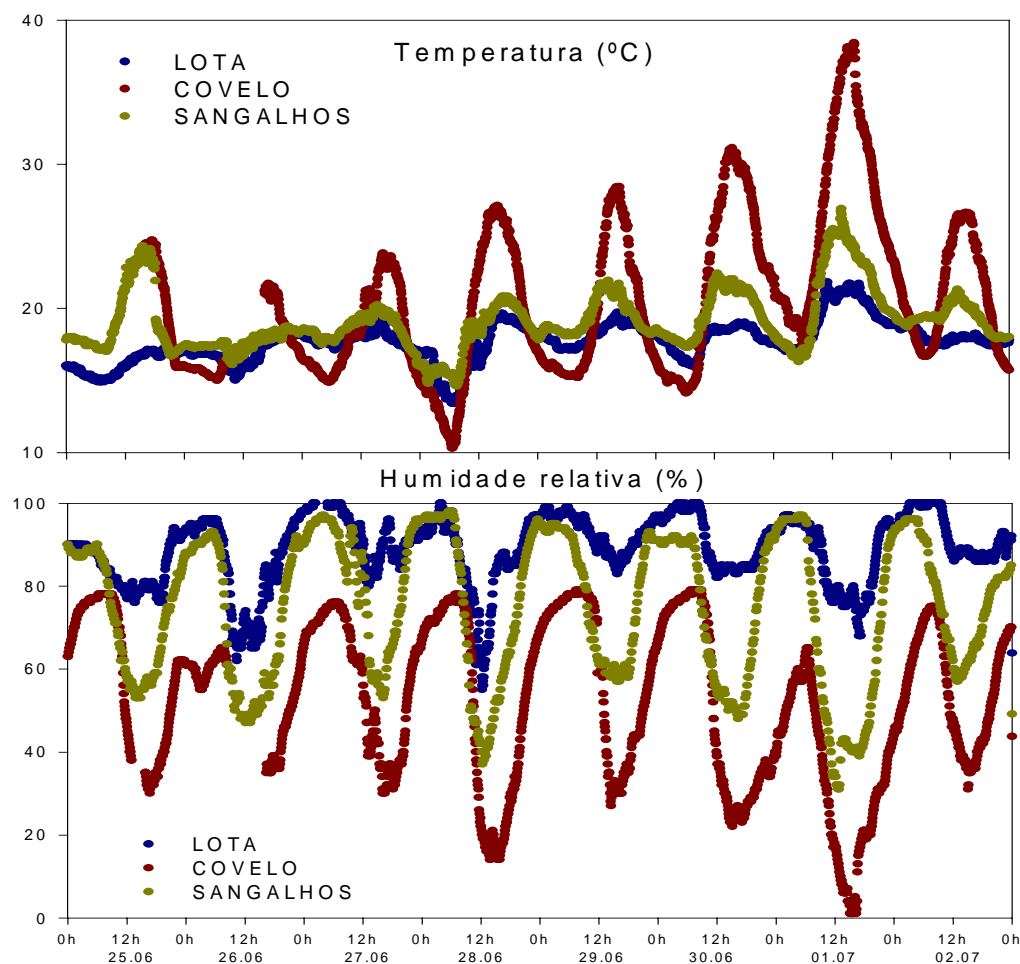


Figura 4.9. Valores de temperatura e humidade relativa registados nas 3 estações da campanha.

A análise da figura permite reconhecer um padrão característico das zonas relativamente próximas da costa. Este regime das zonas próximas da costa obedece a uma certa periodicidade da humidade do ar, resultante da circulação de brisas de mar e de terra. A variação é caracterizada por ter um valor mínimo ao meio-dia (valor máximo de temperatura), crescendo com o desenrolar do dia para o máximo da humidade relativa do ar (mínimo de temperatura) no período da noite e madrugada, verificando-se a sua maior variabilidade durante o fim da manhã e o fim da tarde. Mas, apesar do padrão de variação ser semelhante nas 3 estações, a gama de variação é significativamente diferente, apresentando a estação da Lota os valores menos elevados, seguida da estação de Sangalhos. Este facto é obviamente justificável pela proximidade de cada uma das estações à massa de ar oceânica.

Verifica-se que é na estação do Covelo que o parâmetro temperatura (e humidade relativa correspondente) apresenta uma maior amplitude térmica diária ($21,1^{\circ}\text{C}$), sendo na Lota (Aveiro) onde se registou a menor amplitude (cerca de 2°C). Também se constata que os valores extremos absolutos da temperatura do ar, durante o período em que decorreu a campanha, estão associados à estação do Covelo (máxima $38,4^{\circ}\text{C}$ e mínima $10,3^{\circ}\text{C}$). Reconhece-se um aumento da temperatura do ar, bem como uma maior amplitude diária da temperatura e da humidade relativa do ar com a passagem da frente fria no dia 27 de Junho.

4.3.1.2 Intensidade do vento

A intensidade do vento à superfície, durante o período da campanha, apresenta igualmente um regime característico de Verão em zonas costeiras. A figura 4.10 representa os valores (em termos de médias horárias) registados para a intensidade do vento, durante o período correspondente à campanha.

Verifica-se que a intensidade do vento durante o período nocturno atinge os valores mínimos, variando entre os 0 e 2 m.s^{-1} para as três estações. No que respeita ao período diurno, foi na estação localizada em Aveiro (a mais próxima da costa) que a intensidade do vento atingiu a maior amplitude durante o período da campanha (valor mínimo $0,1 \text{ m.s}^{-1}$ e máximo $8,7 \text{ m.s}^{-1}$).

Em relação aos valores registados pelas estações mais afastadas da costa, verifica-se um comportamento bastante uniforme na oscilação da intensidade do vento. É possível identificar, nestas estações, um acréscimo significativo da intensidade do vento, que se faz sentir entre as

8 UTC e as 17 UTC, indicando uma potencial influência de fenómenos de mesoscala (tais como a circulação de brisa de mar), com uma intensidade crescente durante este período.

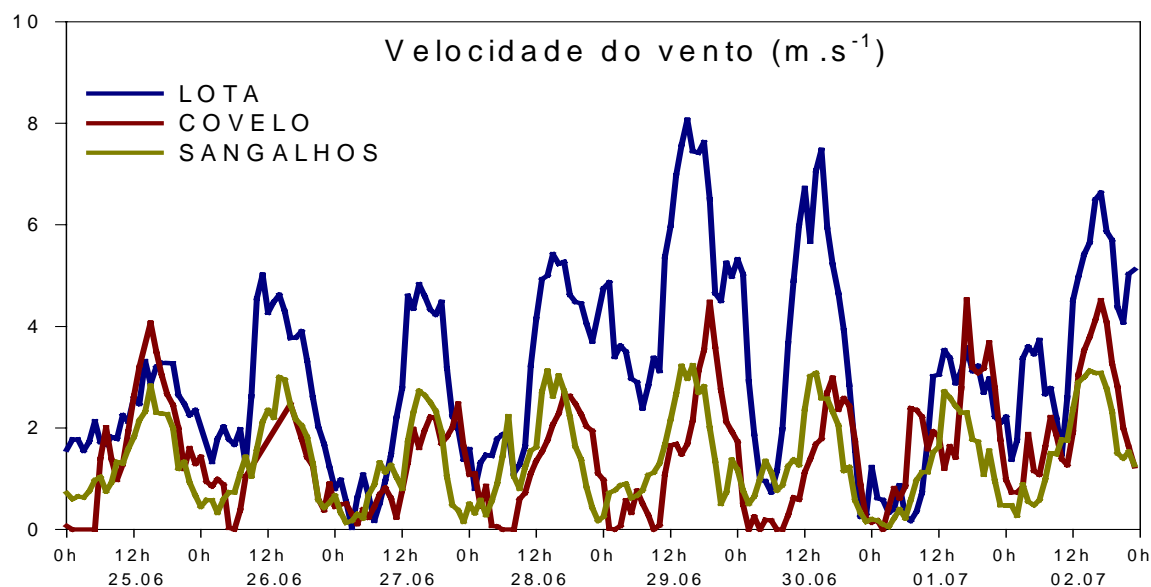


Figura 4.10. Valores de intensidade do vento registados nas 3 estações da campanha.

4.3.1.3 Direcção do vento

Na Figura 4.11 estão representados os valores registados (em termos de médias horárias) para a direcção do vento, à superfície, durante o período da campanha.

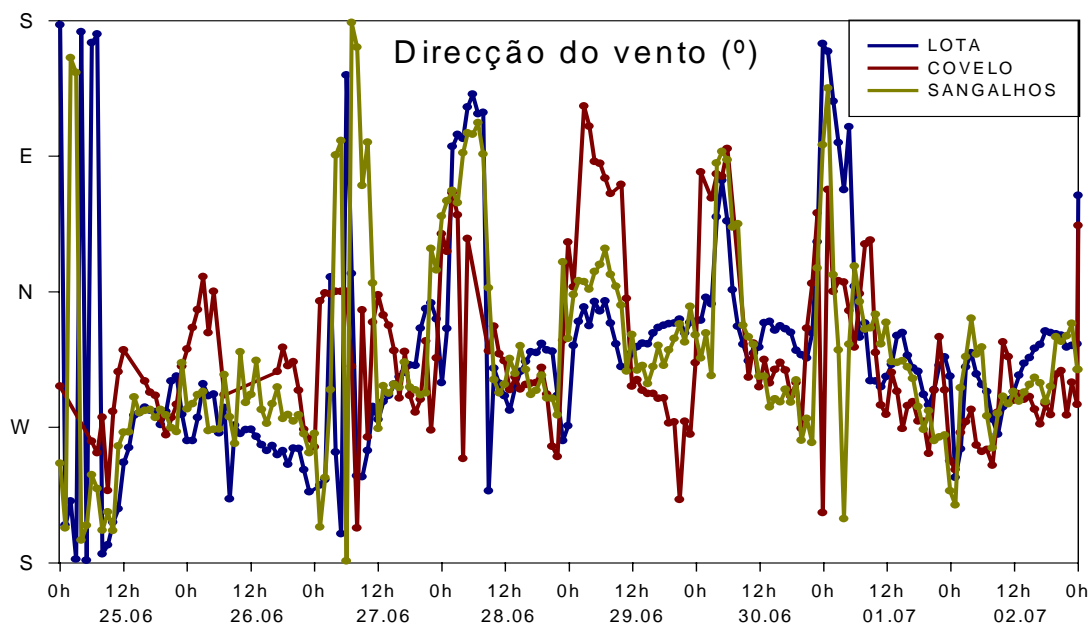


Figura 4.11. Valores de direcção do vento registados nas 3 estações da campanha.

Numa primeira análise da figura é possível constatar um comportamento oscilatório na predominância da direcção do vento para o período diurno e nocturno. Este comportamento é bem visível para a estação localizada em Aveiro (Lota). Pode-se identificar também uma predominância dos ventos provenientes dos quadrantes W, NW e SW até ao dia 27 de Junho (quando se deu a passagem de uma superfície frontal fria pelo continente), passando a partir dessa data a direcção do vento a ter uma predominância dos quadrantes W, NW e N.

Na Figura 4.12 estão representadas as frequências da direcção do vento para os períodos das 00 às 06 UTC, das 06 às 12 UTC, das 12 às 18 UTC e, finalmente das 18 às 24 UTC. Para complementar a rede móvel de monitorização da campanha, foi incluída informação da estação meteorológica automática de Coimbra da Rede Nacional do IM.

É notória a diferença verificada entre o período nocturno e o diurno. Observa-se uma rotação na direcção do vento, passando de uma situação no período das 00 UTC às 12 UTC durante o qual não se distingue uma predominância de uma direcção específica, evoluindo para, no período das 12 UTC às 24 UTC, uma predominância bastante evidente dos quadrantes W, WNW e NNW.

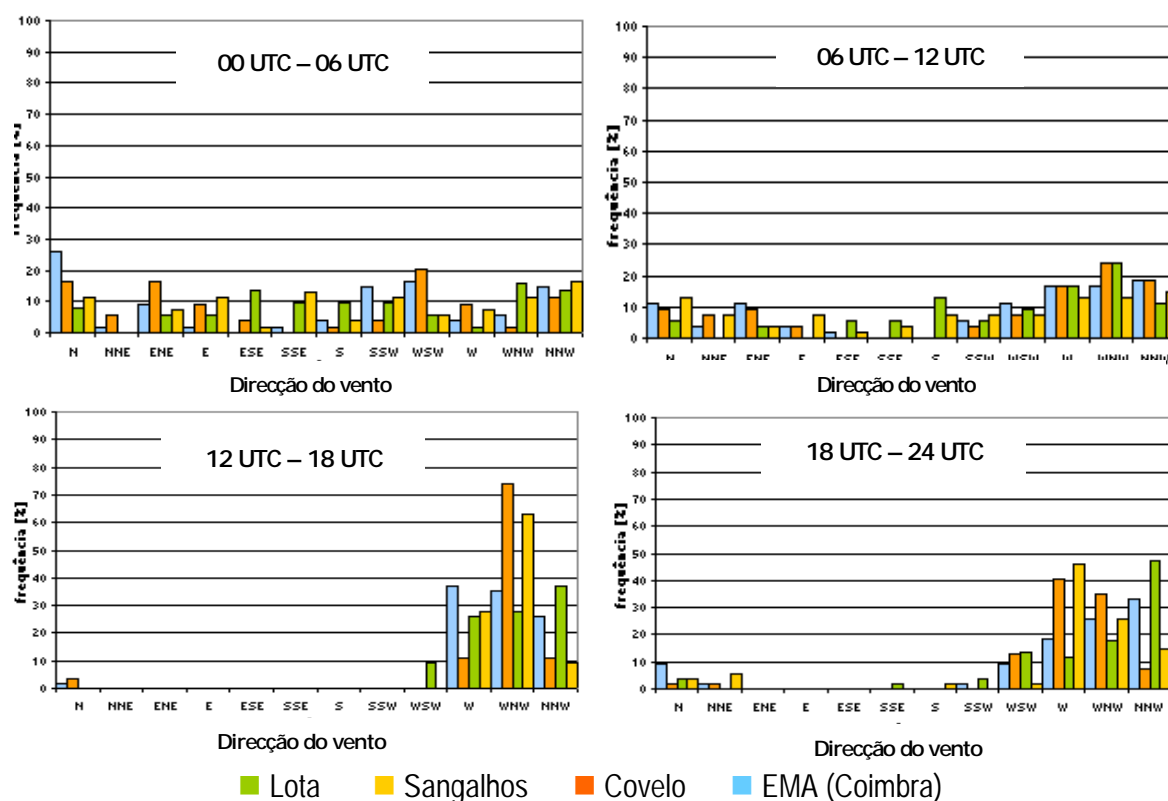


Figura 4.12. Frequências da direcção do vento, para vários períodos (00-06 UTC; 06-12 UTC; 12-18 UTC e 18-24 UTC), para as estações de Aveiro, Sangalhos, Covelo e estação meteorológica automática (EMA) de Coimbra, durante o período da campanha (IM, 2001).

Relacionando os resultados da direcção e intensidade do vento, pode-se concluir que a intensidade do vento aumenta durante a tarde e a direcção torna-se dominante de NNW, podendo assim associar-se à intensificação do regime de brisas de mar durante o final da manhã e o final da tarde. Os dados registados nas 3 estações da campanha mostram que a influência do mar na região costeira em estudo pode estender-se até mais de 30 km para o interior da costa.

4.3.1.4 Estrutura da baixa troposfera

Os resultados das radiossondagens na troposfera, nomeadamente para o parâmetro da temperatura do ar, permitem analisar a estrutura térmica da baixa troposfera (superfície-3000 m) e identificar a ocorrência de múltiplas inversões da temperatura do ar.

Na seguinte representação gráfica visualiza-se o perfil térmico do ar obtido através das radiossondagens do dia 25 de Junho ao dia 2 de Julho. Numa primeira análise podem-se observar inversões térmicas em altitude que aconteceram durante o decorrer da campanha até aos 15 km.

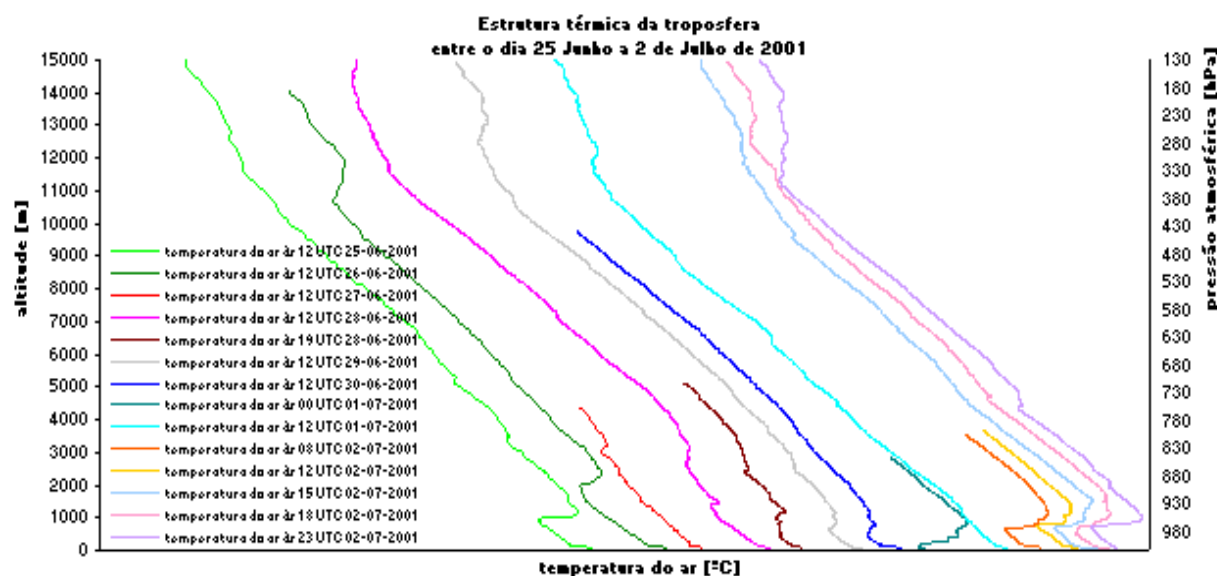


Figura 4.13. Perfis em altitude da temperatura do ar, associados às varias radiossondagens executadas em Sangalhos para os vários dias da campanha (IM, 2001).

Fazendo uma análise mais detalhada dos vários perfis verticais da temperatura do ar, para cada radiossondagem, verificou-se que, em praticamente todos, existe um gradiente vertical da temperatura do ar semelhante até aos cerca de 150 m de altitude (Figura 4.13). Este perfil poderá ser resultante do facto das sondagens terem sido executadas a partir do topo do edifício da Junta de Freguesia, provocando efeitos locais devido à sua maior capacidade de absorção de calor

relativamente à superfície terrestre. Uma correcta monitorização meteorológica e da qualidade do ar deverá, por este motivo, ser projectada e realizada de modo a evitar as perturbações causadas por edifícios e outros obstáculos.

Observa-se, após esta camada, durante os períodos diurnos, a existência de uma outra camada que se estende desde cerca dos 150 m até a uma altitude variável, na qual se observam valores do gradiente vertical da temperatura do ar entre $-7^{\circ}\text{C.km}^{-1}$ e $-10^{\circ}\text{C.km}^{-1}$, valores usuais nesta época do ano (Figura 4.14).

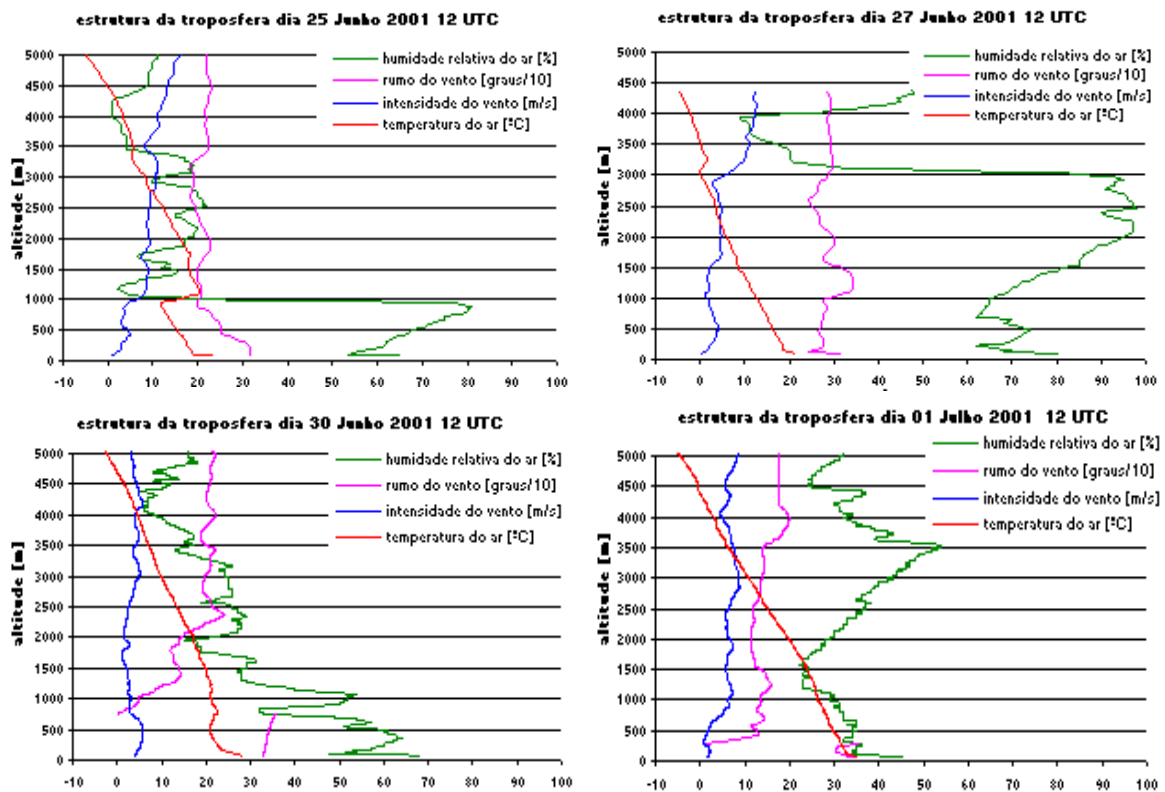


Figura 4.14. Radiosondagens com balão livre, realizadas na estação de Sangalhos, às 12 UTC.

Ao analisar a evolução dos diversos perfis da temperatura do ar, apenas para as radiosondagens executadas às 12 UTC, verifica-se que a altitude da base da primeira camada com inversão da temperatura do ar, aumenta desde o dia 25 de Junho até ao dia 27 de Junho. Após este dia, no qual se verifica a passagem de uma frente fria, a altitude da base da primeira camada com inversão da temperatura do ar diminui até ao dia 30 de Junho, voltando a subir no primeiro dia do mês de Julho e mantendo uma altitude aproximada no dia seguinte (Figura 4.15).

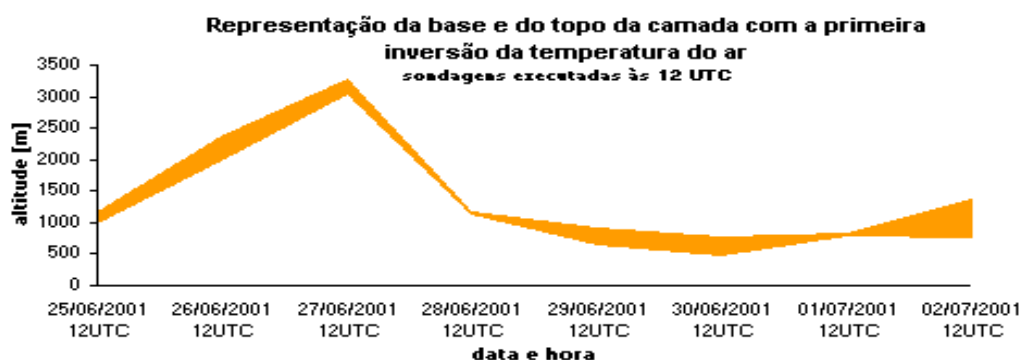
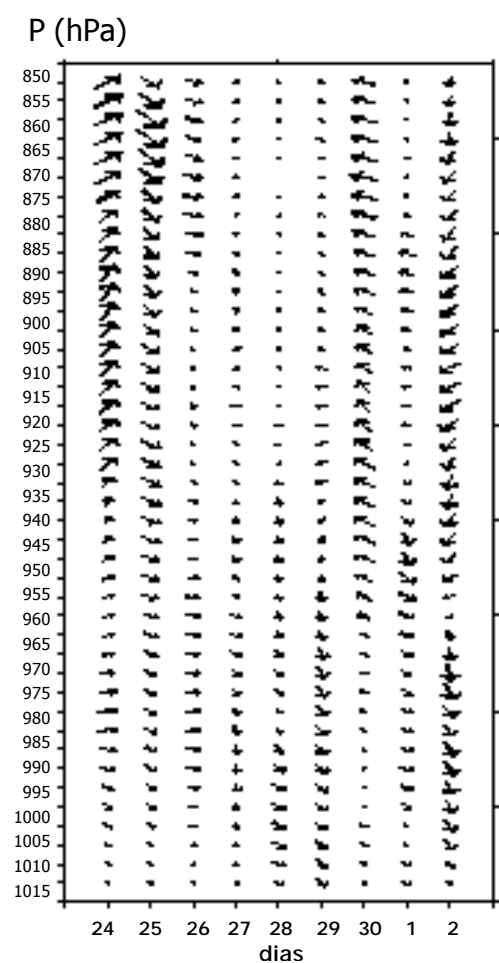


Figura 4.15. Representação gráfica da base e do topo da camada à qual corresponde à primeira inversão da temperatura do ar, nas sondagens executadas às 12 UTC.

Esta análise comprova o facto da altura de camada de mistura ser bastante inferior no caso de situações dominadas por centros de altas pressões, resultantes dos fenómenos de subsidência gerados por estas circulações.



O perfil vertical da componente horizontal do vento obtido através das radiosondagens com balão livre pode ser apresentado de acordo com a Figura 4.16, onde se mostra a velocidade e a direcção do vento desde o nível superficial (1050 hPa) até ao nível de pressão de 850 hPa, para os vários dias em que decorreu a campanha, às 12h.

Tal como seria de esperar verificam-se intensidades de vento fracas na vertical associadas aos dias de condições de altas pressões, de 27 a 29 de Junho. Por outro lado, é possível identificar a influência sinóptica a partir dos 950 hPa, onde o vento se torna praticamente constante, quer em termos de direcção, quer de velocidade.

Figura 4.16. Perfil vertical da componente horizontal do vento obtido através da radiossondagem com balão livre, às 12h, durante o período da campanha, (IM, 2001).

4.3.2 Dados de qualidade do ar

A análise dos dados de qualidade do ar, e mais propriamente dos dados de ozono, incide em dois horizontes temporais: médias horárias e octo-horárias. Para cada uma destas escalas temporais, foram determinados o valor médio, o máximo, o mínimo e o percentil 98 (Tabela 4.2).

Tabela 4.2. Parâmetros estatísticos referentes às concentrações de O₃, em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Estação	Médias horárias			Médias octo-horárias		
	Lota	Sangalhos	Covelo	Lota	Sangalhos	Covelo
Valor médio	61	54	68	61	54	67
Máximo	170	171	153	112	124	145
Mínimo	4	3	13	26	10	20
P98	115	145	149	92	101	115

Verificou-se que nenhuma estação registou valores médios horários superiores ao *limiar de informação* fixado pela legislação ($180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). No entanto, considerando médias octo-horárias, duas das estações (Sangalhos e Covelo) registaram valores superiores ao *valor-alvo* apontado pela legislação para a protecção da saúde humana ($120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) (Directiva 2002/3/CE, de 12 de Fevereiro de 2002). Na estação de Sangalhos foram registados os valores, máximo e mínimo, de concentração de ozono, enquanto que a estação do Covelo apresenta o valor médio de concentração e o percentil 98 mais elevado das 3 estações. Na Figura 4.17 apresenta-se a variação média horária das concentrações de ozono para as várias estações durante a campanha.

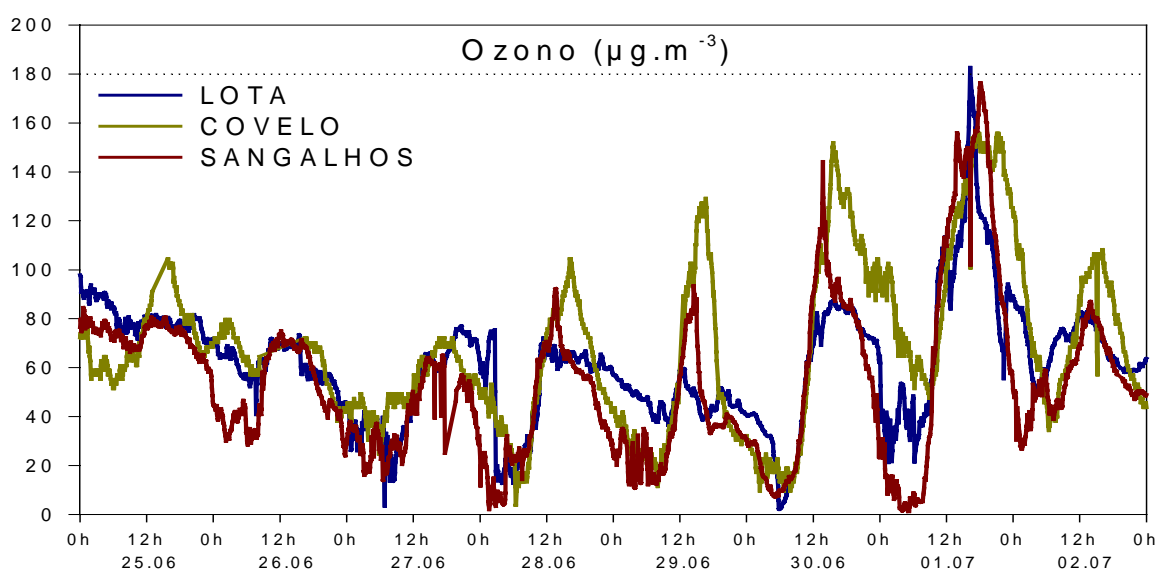


Figura 4.17. Valores médios horários de O₃ obtidos no período da campanha.

Os valores mais altos registam-se nos últimos dias da campanha, a partir do dia 28 de Junho. Esta situação poderá estar relacionada com a passagem da superfície frontal fria (ver 4.2.2) em que se registaram períodos de instabilidade, com céu muito nublado e aguaceiros, situação meteorológica pouco favorável ao desenvolvimento dos processos fotoquímicos.

A partir desta data, verifica-se uma tendência para o aparecimento de concentrações mais elevadas nas estações mais interiores (Sangalhos e Covelo). Os valores inferiores registados na estação da Lota são esperados devido à depleção do ozono pela presença de concentrações relativamente elevadas de óxidos de azoto (ver reacção 2-3), provenientes do tráfego automóvel do centro urbano de Aveiro (Figura 4.17 - Lota). Por outro lado, este facto confirma a ideia de que os mecanismos físico-químicos de formação e destruição do ozono troposférico são processos lentos e complexos que não devem ser analisados apenas à escala local, onde são emitidos os seus precursores, podendo estes ser transportados pelas massas de ar para centenas ou até milhares de quilómetros do local onde são emitidos, dando origem à formação de ozono em locais afastados das fontes emissoras. O intervalo observado entre os picos de concentrações das três estações, a partir do dia 27 (passagem da frente fria), expressa bem os mecanismos de transporte dos precursores de ozono pelas circulações atmosféricas de mesoscala, em particular a brisa marítima, típica de região de estudo.

Relativamente aos óxidos de azoto (Figura 4.18), não foram registados valores superiores aos fixados pela legislação comunitária ($200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) para valor-limite horário de protecção da saúde humana.

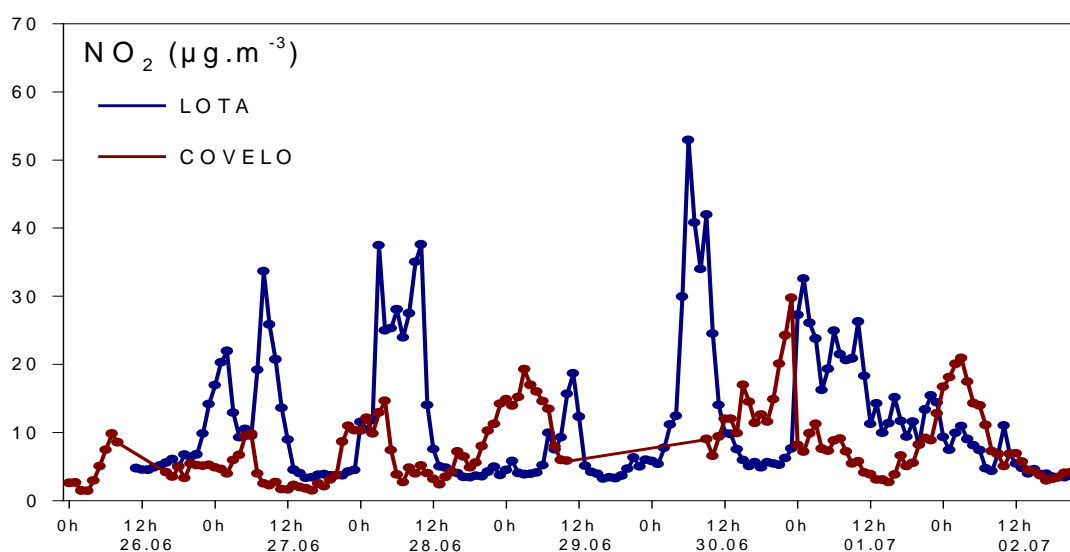


Figura 4.18. Valores médios horários de NO_x , expressos em termos de NO_2 , obtidos no período da campanha.

Tal como seria de esperar, é na estação da Lota que se registam valores superiores de NO_x , confirmando a proximidade desta estação ao centro urbano de Aveiro. Este facto sustenta a anterior observação do consumo de ozono pelos seus precursores. Segundo Barros (1999), a possível contribuição das emissões biogénicas que poderão estar associadas a locais mais remotos não é significativa para a produção de ozono.

Dos dados analisados, conclui-se que os locais em estudo não apresentam índices elevados de poluição, embora no dia 1 de Julho se tenham verificado concentrações críticas de O_3 em todos os locais de monitorização, e em particular nas estações de Sangalhos e Covelo, onde se registaram valores de médias octo-horárias superiores ao limiar de protecção da saúde ($120 \mu\text{g.m}^{-3}$).

As condições sinópticas verificadas neste dia, caracterizadas pela presença de uma depressão de origem térmica na Península Ibérica, céu limpo, forte radiação solar e uma grande estabilidade atmosférica, estiveram na origem da formação dos elevados níveis de ozono nas três estações e no desenvolvimento de fenómenos de brisa.

4.3.2.1 Ozonossondagens

Com este tipo de radiossondagens pretendia-se a aquisição dos parâmetros meteorológicos, tal como nas radiossondagens com balão livre, em simultâneo com a concentração de ozono. Para este efeito foi implementado um sistema de balão cativo com uma sonda meteorológica e uma ozonossonda acopladas.

Por questões de segurança de manuseamento do balão cativo, obtiveram-se medições de ozono apenas até à altura máxima de 650 metros. Além do ozono, foram também medidos parâmetros meteorológicos (temperatura do ar, humidade relativa do ar, pressão atmosférica, direcção e intensidade do vento). Apresentam-se na Figura 4.19 os resultados para o dia 28 de Junho, e para os dias em que se registaram concentrações mais elevadas de ozono, 30 de Junho e 1 de Julho, respectivamente.

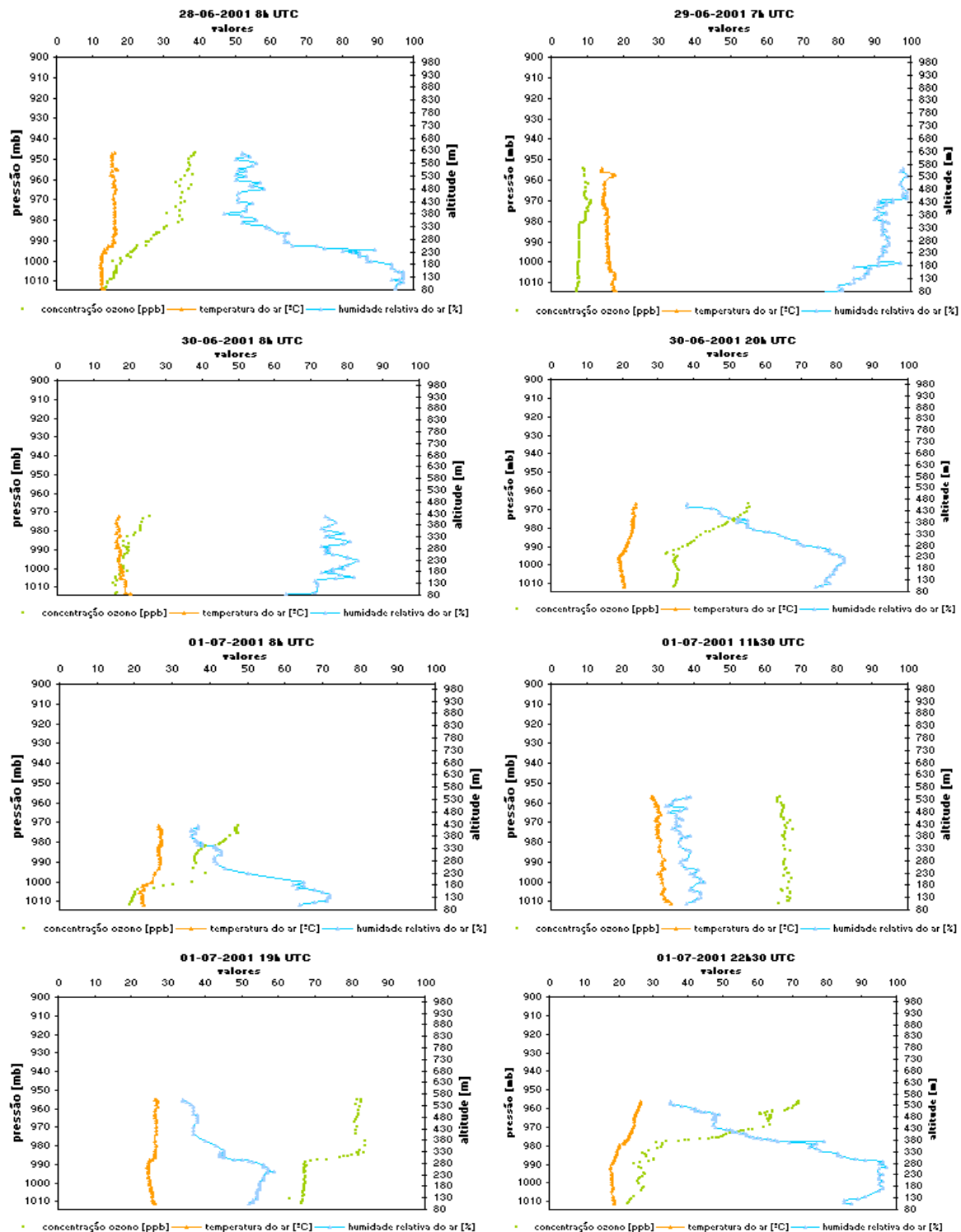


Figura 4.19. Radiosondagens com balão cativo do dia 28 de Junho ao dia 1 de Julho de 2001 (IM, 2001).

De uma forma geral, as sondagens de ozono apresentam resultados consistentes com as sondagens de temperatura, humidade e vento, reflectindo a forte relação entre o estado termodinâmico e a composição química da massa de ar.

A sondagem do dia 28 de Junho às 8UTC ilustra de forma exemplar esta relação; nesta situação, podem distinguir-se duas camadas: uma inferior que se estende até 380 m, onde o aumento da concentração em ozono com a altitude é acompanhado pela diminuição da humidade relativa do ar, e outra superior, onde a razão de mistura em ozono, a temperatura, a humidade relativa do ar e o vento se mantêm aproximadamente constantes, podendo ser considerada como uma camada homogénea.

Os resultados obtidos sugerem que a evolução do ozono à superfície estará relacionada com o transporte vertical resultante dos processos de mistura (turbulência, brisa e convecção) e com a destruição local de natureza química. Deste modo, o ozono à superfície aumenta durante as primeiras horas da manhã em resultado do efeito de mistura entre a camada superior (mais rica em ozono) e a inferior (01-07-2001 – 8 UTC), e cuja intensidade é superior ao efeito de destruição química à superfície, produzindo uma camada mais ou menos homogénea de concentrações elevadas (01-07-2001– 11:30 UTC). Este aumento é reforçado pela formação local de ozono devido às reacções fotoquímicas que ocorrem durante o dia (Figura 4.16). Na ausência de radiação, a formação fotoquímica de ozono é interrompida, e a convecção resultante do aquecimento radiativo à superfície diminui (ver perfil vertical de temperatura 01-07– 22:30 UTC), levando à predominância dos processos de destruição química e, portanto, à diminuição do ozono à superfície, e à formação de um característico perfil vertical nocturno de concentração do ozono (perfil vertical de ozono 01-07– 22:30 UTC).

Capítulo 5

5 Avaliação do sistema MAR-IV

Tal com anteriormente discutido, o sistema MAR-IV é constituído por dois modelos já amplamente aplicados e testados para a região de Lisboa. No entanto, é importante avaliar o desempenho da aplicação específica à região de Aveiro, região com alguns problemas de poluição já identificados, nomeadamente de natureza fotoquímica (IA, 2001).

A avaliação de um modelo numérico pressupõe três passos fundamentais (Pielke, 1984; Borrego *et al.*, 1998b; Borrego *et al.*, 2000) que passam pelo cumprimento dos padrões de CQ/GQ (Controlo de Qualidade/ Garantia de Qualidade) internacionalmente impostos:

- Validação face a situações observadas;
- Comparação de resultados com outros modelos desenvolvidos de forma independente;
- Aplicações teste.

A avaliação do sistema MAR-IV foi executada segundo duas vertentes. Uma para o modelo mesometeorológico e a outra para o modelo fotoquímico.

A validação face a observações reais foi realizada com os dados adquiridos durante a campanha experimental descrita no capítulo anterior.

As comparações com modelos independentemente desenvolvidos foram executadas com simulações efectuadas com o sistema MEMO/MARS (Flassack e Moussiopoulou, 1987; Moussiopoulou, 1992).

As aplicações teste visaram avaliar os modelos face a situações simples, para as quais as respostas eram previamente conhecidas ou expectáveis. Interessava, pois, testar as componentes do sistema face aos principais forçamentos presentes no domínio: no caso da componente mesometeorológica o seu desempenho em função da topografia e uso de solo e; no caso da

componente fotoquímica, a sensibilidade à presença de emissões (quer de fontes pontuais, quer superficiais em área).

O desenvolvimento de um inventário de emissões atmosféricas é também parte integrante e fundamental de um processo de avaliação de um modelo, dado que a qualidade dos dados de emissão é uma condição necessária para a garantia e o controlo da qualidade do modelo. Desta forma, antes de passar ao processo de avaliação do sistema de modelos, será apresentada a base de dados de emissões construída e utilizada para a estimativa das emissões dos diversos poluentes de interesse no domínio de estudo, de vital importância para a modelação realista dos processos intervenientes na qualidade do ar.

5.1 Base de dados de emissões – POLAR2

Para além de servir como dados de entrada para a modelação fotoquímica da atmosfera, a inventariação de emissões atmosféricas é uma componente fundamental de suporte para a gestão da qualidade do ar, permitindo a identificação de fontes e actividades poluidoras. Além disso, estes inventários constituem uma base para a definição de medidas mitigadoras e construção de cenários de projecção futura.

Ao contrário do que seria desejável, a complexidade e o volume de informação requerido para a estimativa das emissões levam à necessidade de se efectuarem aproximações de forma a ultrapassar as lacunas de dados existentes. Para tal, foram desenvolvidos métodos e técnicas, inovadoras em Portugal, para o tratamento e desenvolvimento de uma base de dados de emissões o mais fiável possível (Tchepele *et al.*, 1997).

A União Europeia adoptou a metodologia CORINAIR (EEA, 1996) como procedimento para a estimativa das emissões atmosféricas por região e actividade, tendo em vista a harmonização dos inventários de emissões atmosféricas. O CORINAIR 95 apresenta-se como o inventário mais recente em Portugal (EEA, 1996). Ao contrário de anos anteriores, este inventário apenas disponibiliza informação ao nível nacional (NUT I) para o ano de 1995, desagregada unicamente por tipo de actividade e por espécie poluente.

A utilização dos dados de emissões em estudos científicos, como é exemplo a modelação atmosférica, exige, porém, um nível de resolução espacial mais elevado. Desta forma, surgiu a necessidade de desenvolver uma metodologia que permitisse a desagregação, espacial e temporal, do inventário CORINAIR 95, com um nível máximo possível de resolução espacial, e para os

poluentes abrangidos por esta metodologia, nomeadamente o CO₂, CO, CH₄, NO_x, SO₂, COV, NH₃ e NO₂.

De acordo com a metodologia CORINAIR, consideraram-se dois tipos de fontes poluidoras: grandes fontes pontuais (actividades de carácter industrial de grande potência e dimensão) e fontes em área (actividades poluidoras de carácter difuso e pontual, mas de pequena dimensão).

De todas as fontes de emissão, as pontuais são as mais simples de estimar e com maior nível de rigor. Estão normalmente associadas a grandes actividades industriais, bem caracterizadas e geralmente estáveis em termos de processos produtivos e matérias primas. As flutuações, quando existem, são em geral bem documentadas e conhecidas. Por outro lado, as medições *in loco* fazem cada vez mais parte da rotina neste tipo de fonte o que permite validar e afinar as estimativas efectuadas.

Outro aspecto, não menos importante, para o caso da modelação numérica, consiste no conhecimento das condições de emissão, normalmente também aqui, bem detalhadas. As emissões provenientes das grandes fontes pontuais existentes, quer no domínio de estudo, quer a nível nacional, foram, como tal, inventariadas através de dados de medições fornecidos pelas próprias indústrias. Pelo contrário, para as fontes em área, dado que se tratam de fontes difusas e mal definidas, as incertezas são muito grandes. As emissões deste tipo de fontes são, pelo seu número, potência e/ou dificuldade de caracterização, agregadas para uma determinada área geográfica e aí distribuídas igualmente em termos espaciais e temporais.

A metodologia CORINAIR compreende a classificação destas fontes emissoras num conjunto de actividades poluidoras, reunidas nas seguintes dez categorias: combustão residencial e comercial, combustão industrial, processos de produção, transportes rodoviários, aeroportos, outras fontes móveis, extracção e distribuição de combustíveis, tratamento e deposição de resíduos, e agricultura.

A desagregação espacial destas fontes em área foi feita com recurso a factores de ponderação disponíveis e considerados adequados a cada uma das actividades em análise – metodologia “top-down”. Assim, numa primeira fase, as emissões nacionais do inventário CORINAIR95 foram desagregadas até ao nível NUT IV (concelhos) e, em seguida, desagregadas até ao nível de maior resolução espacial, NUT V (freguesias).

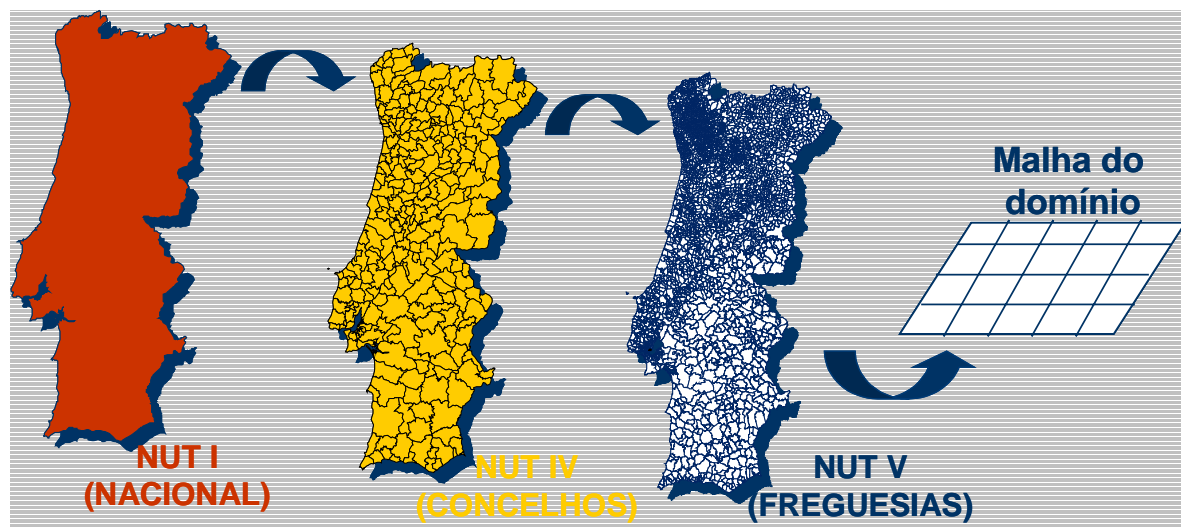


Figura 5.1. Esquema de desagregação das emissões em área antropogénicas.

Os factores sócio-económicos usados na desagregação estão descritos na Tabela 5.1 (CENSUS, 1991; DGE, 1995; DGF, 2001):

Tabela 5.1. Factores sócio-económicos usados na desagregação espacial das emissões nacionais.

ACTIVIDADE (CORINAIR)	NUT I (País) - NUT IV (Concelho)	NUT IV - NUT V (Freguesia)
Combustão residencial/comercial	Consumo combustíveis por concelho	Census - população activa total
Combustão industrial	Consumo combustíveis por concelho	Census - pop. sector secundário
Processos de produção	Consumo combustíveis por concelho	Census - pop. sector secundário
Transportes rodoviários	Consumo gasolina por concelho	Census - população activa total
Outras fontes móveis	Consumo gasóleo por concelho	Census - pop. sector primário
Extracção/distribuição de combustíveis	Consumo gasolina por concelho	Census - população activa total
Tratamento/deposição de resíduos	Despesas C.M. no tratamento resíduos	Census - população activa total
Agricultura	Área agrícola por concelho	Census - pop. sector primário

Com o objectivo de agrupar, de forma lógica, toda a informação contida no inventário, e de modo a ser mais facilmente consultado e utilizado na modelização, foi desenvolvida uma base de dados de emissões de Poluentes Atmosféricos, POLAR2, concebida sob a forma de uma base Access, com interface gráfica para diversos sistemas de informação geográfica, nomeadamente o Arc View (Monteiro *et al.*, 2001). Esta base está preparada para permitir a entrada de dados para emissões em área e grandes fontes emissoras (Figura 5.2).

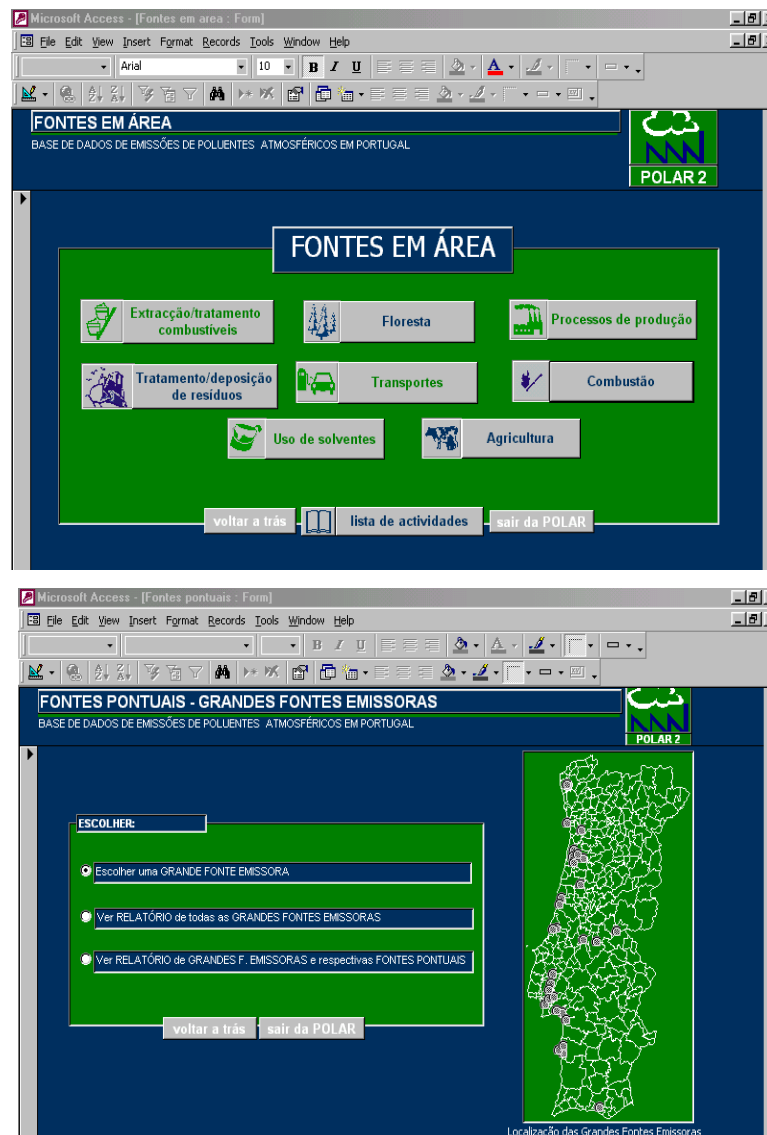


Figura 5.2. Interface gráfica da POLAR2: menu de acesso às emissões em área e às emissões das grandes fontes emissoras.

Resumindo, esta base de dados cobre todo o território nacional e está desagregada para o nível de freguesia, pela atrás referida aproximação "top-down", no caso das emissões antropogénicas em área. Para as emissões biogénicas florestais, a resolução mínima é de 2x2 km e a aproximação foi do tipo "bottom-up" (a estimativa das emissões é feita para uma área geográfica bem caracterizada, onde são conhecidos todos os dados necessários ao seu cálculo – temperatura, radiação solar e densidade e área florestal). Esta abordagem é bastante precisa, mas pressupõe a disponibilidade de toda a informação necessária de uma forma detalhada, o que nem sempre é possível (Tchepel *et al.*, 1997).

O nível máximo de desagregação obtido neste trabalho é da mesma magnitude que a resolução da matriz de cálculo normalmente utilizada para as simulações, diminuindo assim os erros associados aos dados de entrada.

A título de exemplo, apresenta-se na Figura 5.3 a distribuição espacial das emissões de COV, produzidas pelos transportes rodoviários na região de estudo, e a respectiva transformação para matriz de entrada no sistema de modelos MAR-IV, efectuada recorrendo a um Sistema de Informação Geográfica (SIG).

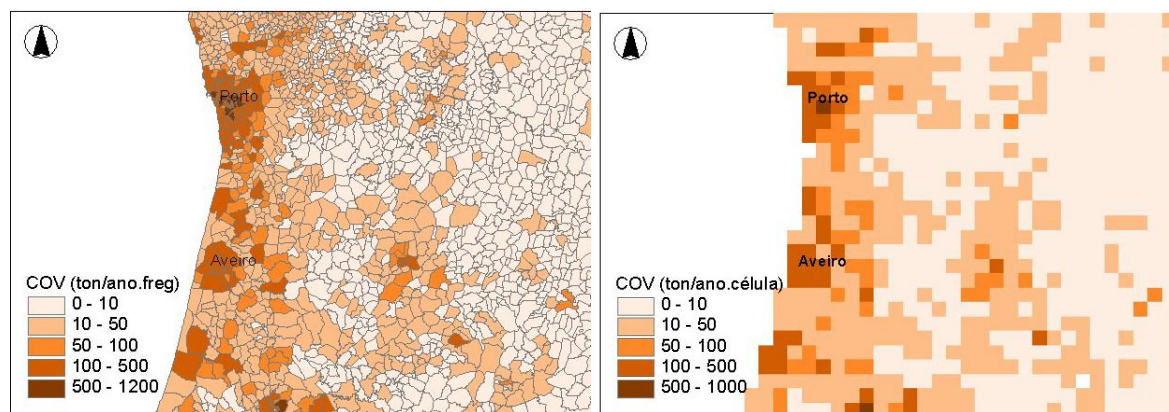


Figura 5.3. Distribuição espacial das emissões de COV produzidas pelos transportes rodoviários no domínio de estudo e respectiva transformação para matriz (5x5 km).

A análise à figura permite concluir que é na zona costeira que se encontram os valores mais elevados de emissões, reconhecendo-se, tal como seria de esperar, o importante papel dos núcleos urbanos do Porto, Aveiro e Figueira da Foz, em termos das emissões dos transportes rodoviários.

5.2 Validação face a dados reais

As aplicações do sistema de modelos foram executadas para a região em estudo constituída por um domínio de 200 km x 140 km, com uma malha horizontal de 5 km² (Figura 5.4). Em termos verticais, o modelo mesometeorológico considerou um domínio de 8000 m, distribuído por 28 níveis de espaçamento desigual, mais fino junto ao solo e progressivamente mais afastado em altitude. O modelo fotoquímico usou um domínio vertical de 3000 m, distribuído por 7 níveis verticais, 4 abaixo da camada de mistura e 3 acima da mesma.

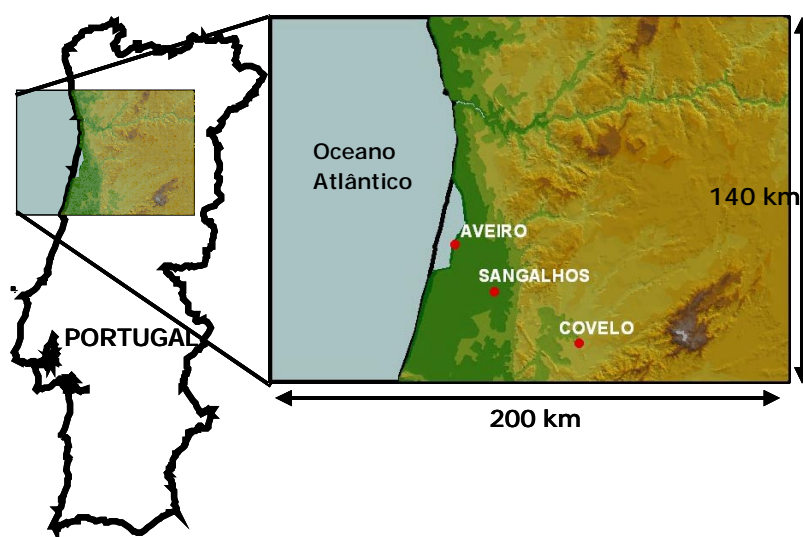


Figura 5.4. Localização e dimensão do domínio de simulação.

O desempenho do sistema MAR-IV na região em estudo, foi avaliado com base nos dados adquiridos durante a campanha CZCM, atrás descrita. A validação foi efectuada, quer por comparação qualitativa dos resultados dos modelos com os dados observados, quer por uma análise de erro quantitativa, com a correspondência ponto a ponto dos dados observados com os simulados. Este tipo de metodologia de análise foi já aplicada em outros estudos na área da mesoscala e fotoquímica (Borrego *et al*, 1998 c, 1999; Barros, 1999).

A campanha decorreu sem serem atingidos valores de concentração de ozono e outros poluentes superiores aos valores legislados, apesar do aumento considerável destas concentrações nos últimos dias. Assim, e sendo o sistema especialmente desenvolvido para a simulação do ozono troposférico, a validação do sistema foi efectuada para os dois dias de maior produção fotoquímica, dias 30 de Junho e 1 de Julho, respectivamente. As simulações foram feitas para cada 24h, isto é, para cada dia em separado, uma vez que o modelo meteorológico apenas permite a entrada dos dados de radiossondagem da hora inicial. O modelo apresenta, assim, um desempenho inferior para simulações de mais de 24h, sendo preferível simular cada dia em separado, com a introdução de um novo conjunto de dados meteorológicos de entrada.

5.2.1 Componente mesometeorológica

Os perfis de temperatura, vento e razão de mistura - dados de entrada necessários para o modelo - foram definidos a partir das radiossondagens efectuadas nos dias em causa. A topografia e a

cobertura do uso de solo foram obtidas através do Atlas do Ambiente (IA, 2002) e do Inventário Cartográfico Corine Land Cover (CNIG, 2002), respectivamente.

O processo de validação inclui a comparação dos resultados do modelo com os dados observados nas estações instaladas no domínio de cálculo. Este tipo de análise ponto-a-ponto apresenta limitações associadas à representatividade espacial e temporal dos dados adquiridos nas estações de observação, normalmente desconhecida, face às soluções numéricas encontradas pelo modelo para a célula da malha de cálculo onde se encontra a estação.

5.2.1.1 Comparação com medições

Nas Figuras 5.5 a 5.7 apresenta-se, a título de exemplo, a comparação qualitativa dos resultados do modelo com as medições para a estação de Sangalhos. A mesma metodologia foi aplicada às restantes estações, cujos resultados se apresentam no Anexo B. Em Sangalhos, o modelo meteorológico SAIMM simula razoavelmente bem o vento do quadrante Norte que se faz sentir durante o período diurno, embora tenda a sobrestimar a velocidade do vento durante a tarde.

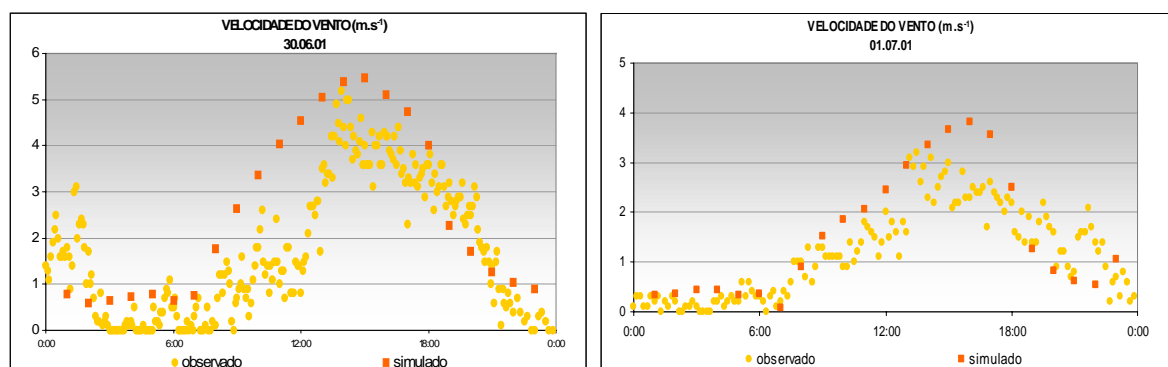


Figura 5.5. Valores de velocidade de vento calculados com o sistema MAR-IV comparados com valores medidos em Sangalhos para o dia 30 de Junho e 1 de Julho.

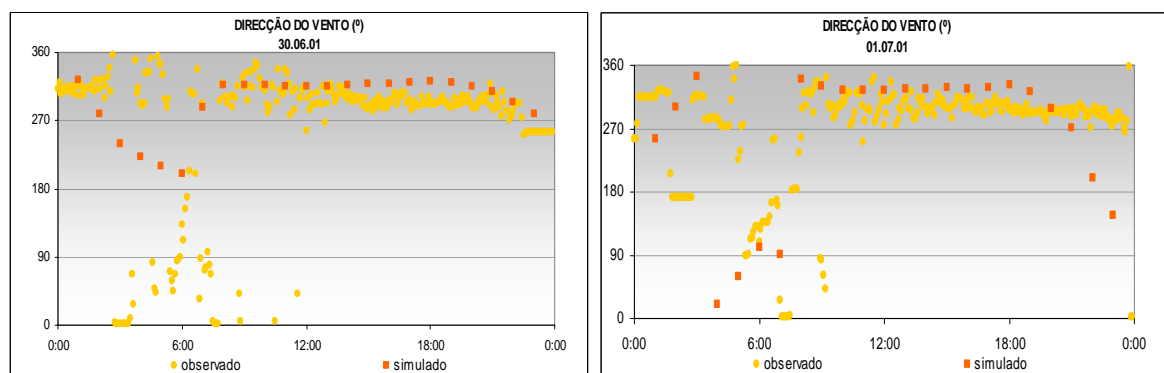


Figura 5.6. Valores de direcção do vento calculados com o sistema MAR-IV comparados com valores medidos em Sangalhos para o dia 30 de Junho e 1 de Julho.

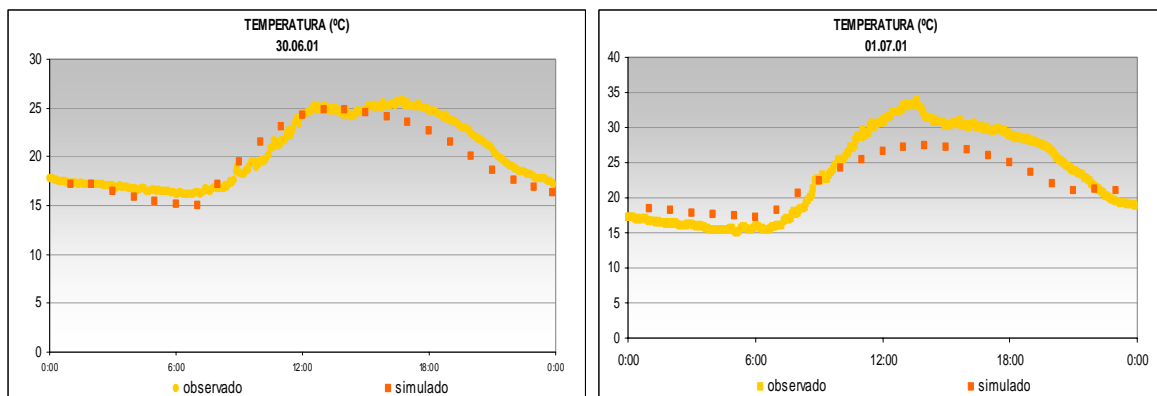


Figura 5.7. Valores de temperatura calculados com o sistema MAR-IV comparados com valores medidos em Sangalhos para o dia 30 de Junho e 1 de Julho.

Em relação à temperatura, o modelo tende a subestimar os valores medidos ao longo do dia, simulando, no entanto, satisfatoriamente o padrão diário verificado para a temperatura em ambos os dias. Esta sub avaliação, mais intensa para as temperaturas máximas (diurnas), do que para as temperaturas mínimas (nocturnas), poderá estar relacionada com a altura do posicionamento do sensor de temperatura, já que o nível fixo mais baixo de simulação do modelo meteorológico se situa a 10 m (os níveis foram fixados para uma optimização do desempenho do modelo). Assim, durante a noite, o arrefecimento radiativo faz-se sentir com maior intensidade junto ao solo, pelo que o modelo tem tendência a prever temperaturas mais elevadas. Durante o dia, a temperatura junto ao solo é mais elevada do que nos níveis mais elevados da atmosfera, pelo que o modelo tende a subavaliar ligeiramente a temperatura.

Relativamente à distribuição dos parâmetros meteorológicos na vertical, é apresentada nas Figuras 5.8 e 5.9 a comparação qualitativa para os vários parâmetros, em Sangalhos, para os dois dias seleccionados da campanha, às 11 UTC.

No Anexo B são apresentadas comparações para outras horas do dia, de acordo com as horas em que foram realizadas as radiosondagens na estação de Sangalhos. Verifica-se uma significativa concordância entre os valores simulados e os observados para a temperatura e a velocidade do vento. Relativamente à direcção do vento, o desempenho do modelo é inferior, não conseguindo simular a mudança de direcção ocorrida a partir dos 300 metros, no dia 1 de Julho. Por outro lado, verifica-se que o modelo não consegue simular possíveis alterações existentes no gradiente vertical da velocidade do vento (Figura 5.8 e 5.9).

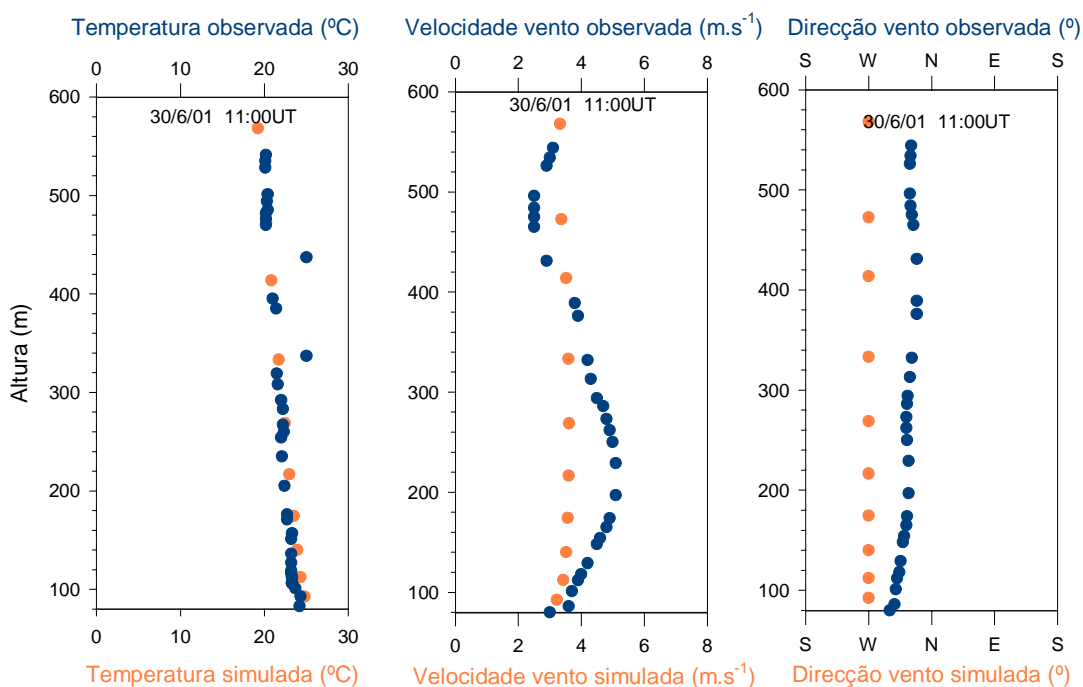


Figura 5.8. Comparação entre os perfis verticais de temperatura, velocidade e direcção do vento, observados e simulados, para o dia 30 de Junho às 11 UTC, na estação de Sangalhos.

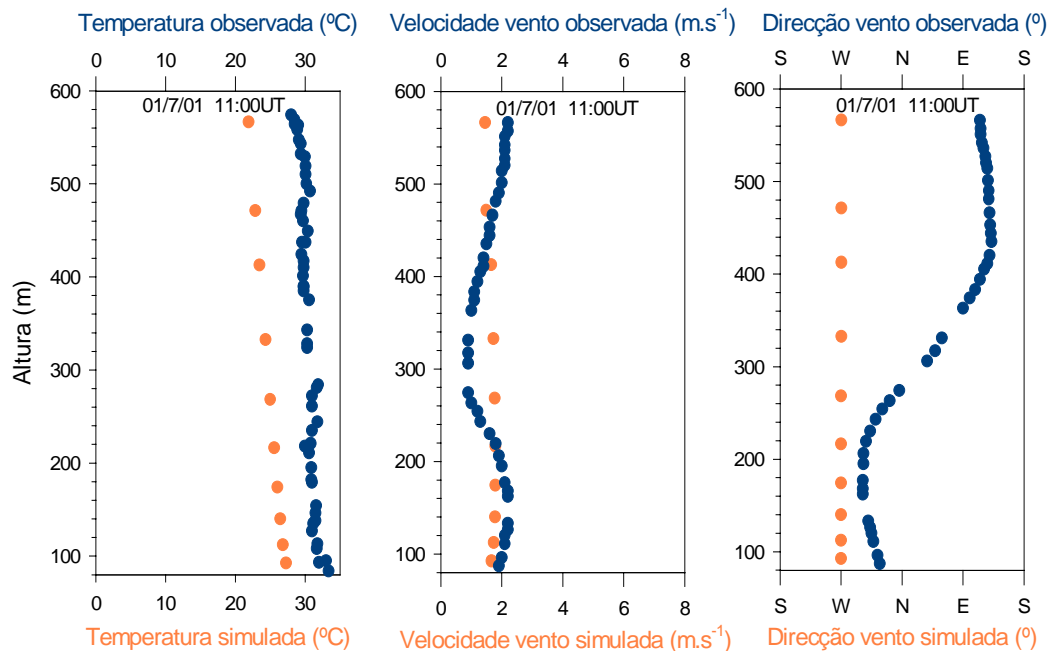


Figura 5.9. Comparação entre os perfis verticais de temperatura, velocidade e direcção do vento, observados e simulados, para o dia 1 de Julho às 11 UTC, na estação de Sangalhos.

5.2.1.2 Análise de erro quantitativo

A comparação dos resultados simulados com os dados observados foi efectuada por uma análise de erro quantitativo (Keyser e Anthes, 1977; Pielke, 1984). Assim, se φ_i e $\varphi_{i\text{ obs}}$ forem dados individuais simulados e observados na mesma célula da malha, respectivamente; φ_0 e $\varphi_{0\text{ obs}}$ as médias de φ_i e $\varphi_{0\text{ obs}}$ para uma determinada sequência em estudo e $\#N$ o número de observações, então:

$$E = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{\#N} (\varphi_i - \varphi_{i\text{ obs}})^2}{\#N} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (5.1)$$

$$E_{UB} = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{\#N} [(\varphi_i - \varphi_0) - (\varphi_{i\text{ obs}} - \varphi_{0\text{ obs}})]^2}{\#N} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (5.2)$$

$$S = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{\#N} (\varphi_i - \varphi_0)^2}{\#N} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (5.3)$$

e,

$$S_{obs} = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{\#N} (\varphi_{i\text{ obs}} - \varphi_{0\text{ obs}})^2}{\#N} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (5.4)$$

onde o parâmetro E é o erro quadrático médio, E_{UB} o erro quadrático médio após a remoção de um determinado desvio constante, correspondente a incorrecções nas especificações das condições iniciais e/ou de fronteira, e S e S_{obs} o desvio padrão dos dados simulados e observados.

Pode dizer-se que a simulação apresenta um comportamento aceitável quando:

$$S \approx S_{obs}, E < S_{obs}, \text{ e } E_{ub} < S_{obs}.$$

Na Tabela 5.2 são apresentados os resultados para as 3 estações do domínio e para os dois dias da campanha seleccionados, relativamente à temperatura do ar.

Tabela 5.2. Análise do erro da previsão do modelo para as 3 estações do domínio para os dias 30 de Junho e 1 de Julho, relativamente à temperatura do ar.

Estação	Parâmetro	S/Sobs	E/Sobs	Eub/Sobs
Lota/Aveiro	Temperatura	0,99	0,33	0,32
Sangalhos		0,91	0,70	0,66
Covelo		0,76	0,71	0,59

Os parâmetros de avaliação de erro indicados na Tabela 5.2 indicam um desempenho bastante satisfatório do modelo, com uma previsão bastante aproximada da realidade para esta variável. Verifica-se que o erro quadrático médio com correcção de desvio é mais baixo, em todos os casos, do que o erro quadrático médio sem correcção, tal como previsto por Keyser e Anthes (1977).

Nas Tabelas 5.3 e 5.4 são apresentados os resultados da avaliação para as componentes de vento zonal e meridional.

Tabela 5.3. Análise do erro da previsão do modelo para as 3 estações do domínio nos dias 30 de Junho e 1 de Julho, relativamente à componente zonal do vento.

Estação	Parâmetro	S/Sobs	E/Sobs	Eub/Sobs
Aveiro/Lota	Componente zonal do vento	0,71	0,77	0,77
Sangalhos		1,02	0,72	0,72
Covelo		1,61	1,48	1,40

Tabela 5.4. Análise do erro da previsão do modelo para as 3 estações do domínio nos dias 30 de Junho e 1 de Julho, relativamente à componente meridional do vento.

Estação	Parâmetro	S/Sobs	E/Sobs	Eub/Sobs
Aveiro/Lota	Componente meridional do vento	0,53	0,71	0,70
Sangalhos		2,11	1,91	1,57
Covelo		1,34	1,48	1,27

O modelo apresenta em média um desempenho inferior para ambas as componentes do vento, relativamente à temperatura. Por outro lado, a componente zonal é simulada mais correctamente do que a componente meridional, podendo ser resultado do fraco forçamento sinóptico verificado para estes dias ou da aproximação hidrostática considerada pelo modelo. Como seria de esperar, e tal como no caso da temperatura, o erro quadrático médio com correcção de desvio é, em média, mais baixo do que o erro quadrático médio sem correcção.

De uma forma geral, conclui-se que é a estação da Lota, em Aveiro, que apresenta resultados mais semelhantes aos observados, e é na estação do Covelo que estes mais se afastam. Este facto pode ser explicado por esta última estação se encontrar mais próximo da fronteira do domínio, dificultando a simulação numérica dos fenómenos atmosféricos da região envolvente. A matriz topográfica usada pelo modelo pode também ser uma fonte de erro, já que esta estação se situa a uma cota bastante mais elevada relativamente às outras estações da campanha.

5.2.2 Componente fotoquímica

A avaliação do desempenho do sistema, na sua vertente fotoquímica, foi efectuada pela comparação dos valores simulados e observados para o ozono e seus precursores. Tal como na avaliação da vertente meteorológica, serão usados os dias 30 de Junho e 1 de Julho da campanha experimental.

O modelo fotoquímico foi aplicado sequencialmente, durante 48 horas, para o mesmo dia de modelação. O primeiro dia é eliminado de forma a mitigar os efeitos da atribuição arbitrária das condições iniciais (USEPA, 1991). A análise do desempenho do modelo é aplicada ao segundo dia. Esta abordagem permitiu estabilizar numericamente os resultados afastando-os da influência das condições iniciais.

Os dados de entrada para este modelo fotoquímico compreendem os campos meteorológicos gerados pelo modelo SAIMM, as emissões em área e pontuais, e os valores de qualidade do ar de fundo e de fronteira do domínio. As emissões em área e pontuais foram estimadas de acordo com o inventário de emissões compilado na Base de Dados POLAR2 (ver secção 5.1). As grandes fontes emissoras existentes no domínio são 4, nomeadamente, a Refinaria de Matosinhos, a celulose de Cacia, a Quimiparque (Estarreja) e a cimenteira de Souselas (Coimbra).

O pré-processador das emissões em área permite proceder à desagregação temporal dos dados de emissões (a qual depende do tipo de actividade poluidora) e à especiação dos COV requerida pelo mecanismo químico CB IV, atrás referido. Por sua vez, o pré-processador das emissões pontuais é responsável pelo cálculo da sobreelevação destas emissões, permitindo o seu lançamento no nível vertical adequado. Para os dados de qualidade do ar, considerou-se uma situação de ar limpo em todo o domínio.

5.2.2.1 Comparação com medições

Tal como para a componente meteorológica, a comparação qualitativa dos resultados do modelo com medições focou-se na estação de Sangalhos. A mesma metodologia foi aplicada às restantes estações sendo os seus resultados apresentados no Anexo B. Nas Figuras 5.10 e 5.11 apresenta-se a comparação gráfica entre o simulado e o medido. Verifica-se, de uma maneira geral, que o desempenho do modelo é razoável, com uma boa concordância do padrão diário de concentrações de ozono. Nota-se uma tendência do modelo para subestimar as concentrações de ozono no período nocturno, simulando um consumo de O_3 nocturno superior ao observado, à excepção do dia 1 de Julho que apresentava concentrações de fundo de O_3 de valor bastante elevado.

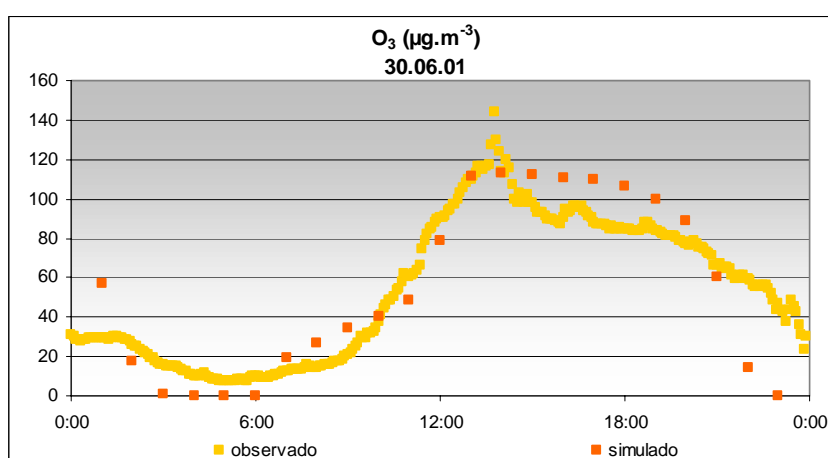


Figura 5.10. Valores de concentração de ozono calculados com o modelo UAM e medidos em Sangalhos em 30 de Junho de 2001.

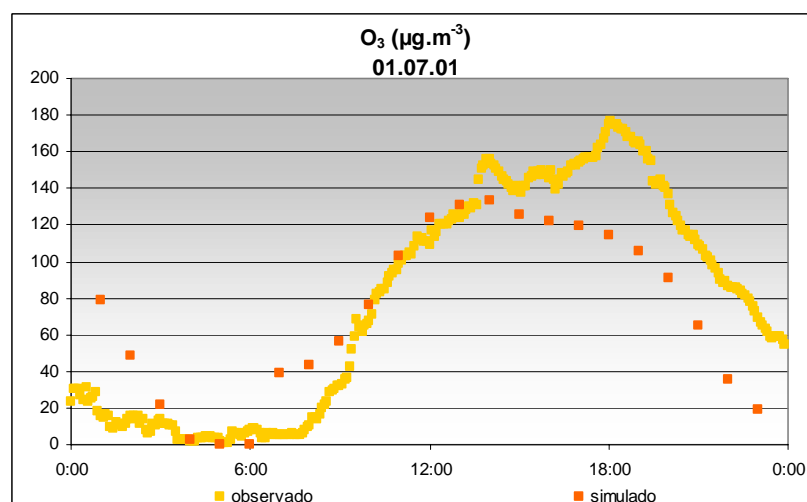


Figura 5.11. Valores de concentração de ozono calculados com o modelo UAM e medidos em Sangalhos em 1 de Julho de 2001.

O mesmo tipo de análise, aplicada à estação da Lota e do Covelo (Anexo B, Figuras B3 e B4), revela que, para estas estações, o desempenho do modelo é inferior. O modelo não consegue prever os picos de concentração medidos à tarde, quer no dia 1 na Lota, quer no dia 30 no Covelo, verificando-se novamente uma subestimativa do modelo durante o período nocturno.

Os desvios encontrados podem dever-se a um desempenho inferior do modelo meteorológico verificado ou ainda à malha de cálculo numérica usada, relativamente grande, que introduz erros ao nível do cálculo das concentrações de ozono. O ficheiro de emissões utilizado no modelo também poderá ser fonte de erro. A complexidade e a quantidade de informação necessária à estimativa de emissões levam a que se façam aproximações de forma a obviar lacunas de informação (Ebel *et al*, 1997; Borrego *et al*, 2002).

Em termos das concentrações de óxidos de azoto (Figura 5.12 e 5.13), o modelo simula melhor a realidade no caso da estação do Covelo, comparativamente com a estação da Lota. Nesta última estação verificam-se desvios consideráveis entre os valores simulados e observados, durante o período nocturno, e uma subestimativa das concentrações durante o período da tarde. Isto poderá estar relacionado com uma incorrecta estimativa e desagregação temporal das emissões deste poluente, já que o Covelo se trata de uma estação de carácter rural, onde as emissões de NO_x não são significativas. Por outro lado, o pico de concentrações simuladas à noite para a estação da Lota podem indicar uma má estimativa ou distribuição das fontes emissoras de NO_x usadas pelo modelo junto a esta estação.

O modelo simula bem a variação diária de NO_x (Figura 5.12) e de O_3 (Figura B3, Anexo B) típicas de zonas urbanas, como é o caso da Lota, dependente das variações do tráfego automóvel (sector com maior responsabilidade nas emissões de NO_x e de COV) e do ciclo solar diário. Assim, nas primeiras horas da manhã as concentrações de ozono são mínimas (o NO emitido reage com o O_3 , reduzindo localmente as concentrações deste poluente), verificando-se o seu aumento progressivo após as horas de maior intensidade de tráfego, responsável pela emissão dos compostos precursores de ozono: NO_x e COV.

Os valores mais elevados deste poluente são atingidos durante o período da tarde, quando a actividade fotoquímica é máxima. Após o pôr do sol, praticamente todo o ozono em áreas urbanas é removido da atmosfera pelos poluentes primários emitidos pelos veículos automóveis nas horas do fim da tarde, verificando-se uma diminuição acentuada das concentrações de ozono durante o período nocturno.

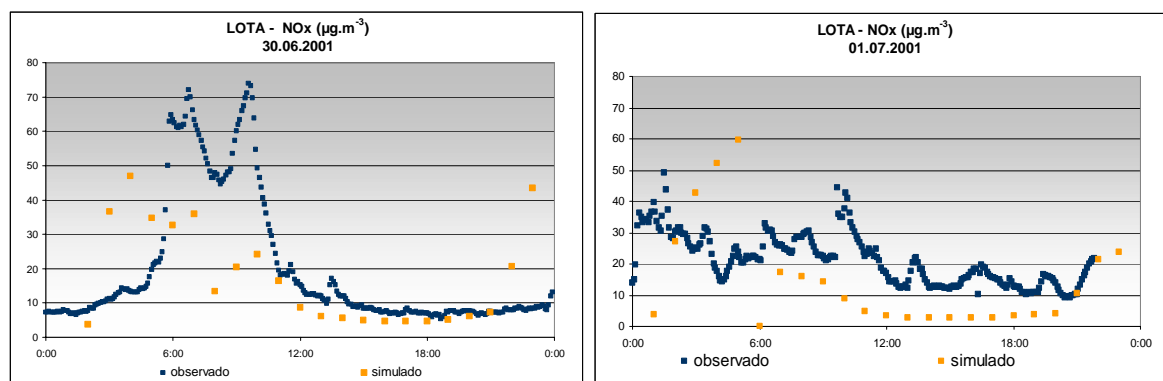


Figura 5.12. Valores de concentração de NO_x calculados com o modelo UAM e medidos na Lota em 30 de Junho e 1 de Julho de 2001.

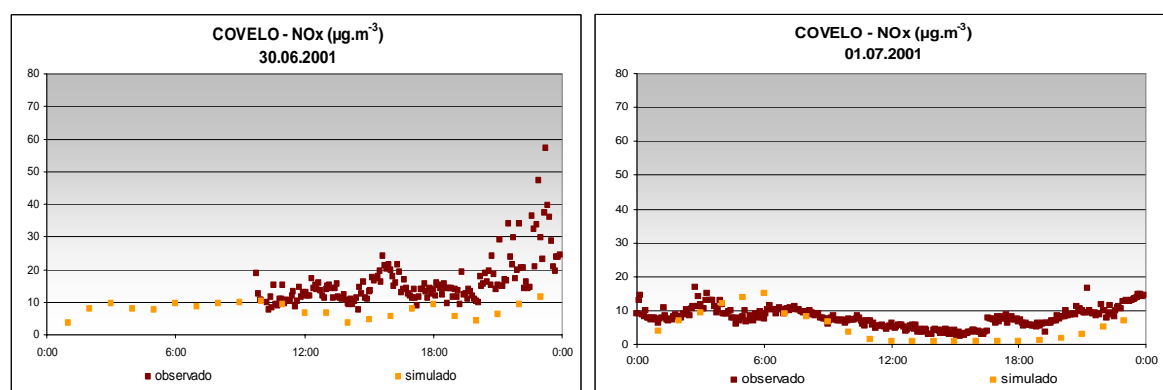


Figura 5.13. Valores de concentração de NO_x calculados com o modelo UAM e medidos no Covelo em 30 de Junho e 1 de Julho de 2001.

Em termos de concentrações de ozono na vertical, a Figura 5.14 mostra que o modelo simula bastante bem o gradiente vertical deste poluente na camada de mistura atmosférica. No entanto, verifica-se que em casos de inversão do gradiente vertical de concentrações (ex. dia 1 Julho às 8UTC) o modelo não consegue simular esta inversão, resultante de uma inversão de temperatura (Figura B5, Anexo B).

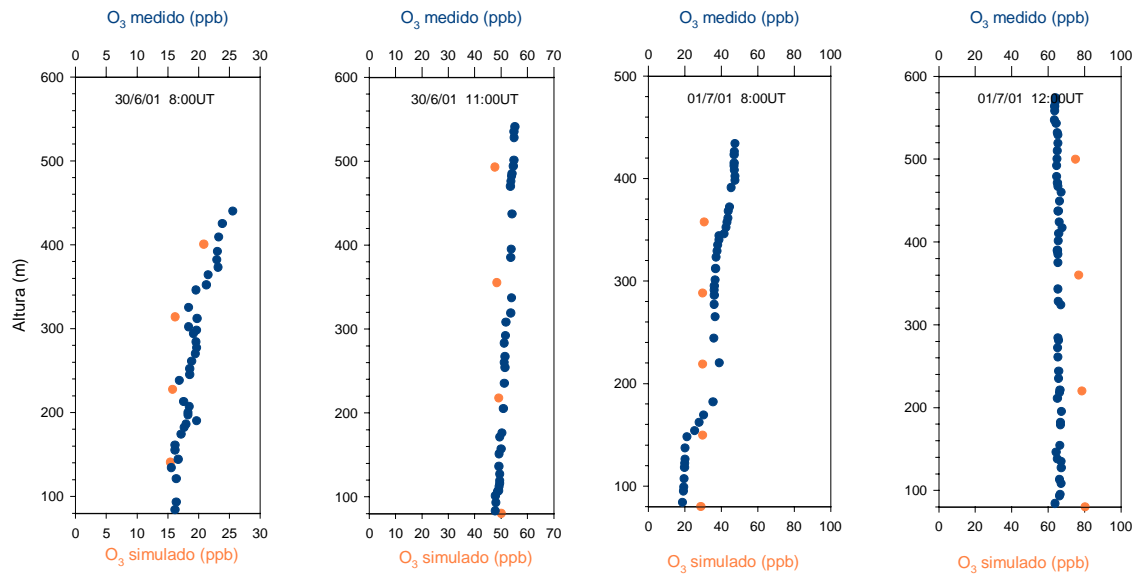


Figura 5.14. Comparação entre os perfis verticais de concentração de ozono, observados e simulados, para o dia 30 de Junho e 1 de Julho, para várias horas, na estação de Sangalhos.

5.2.2.2 Avaliação quantitativa do desempenho do modelo

Devido ao número de estações de observação ser relativamente limitado, foi usada uma metodologia, para a comparação ponto a ponto, especialmente desenvolvida pela EPA para a avaliação do desempenho deste tipo de modelos fotoquímicos (USEPA, 1991). Assim, foram calculados os seguintes parâmetros:

- Precisão do maior valor calculado para o domínio

$$A_u = \frac{c_o(\cdot, \cdot) - c_p(\cdot, \cdot)}{c_o(\cdot, \cdot)} \times 100\% \quad (5.5)$$

- Teste de desvio normalizado

$$D = \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{H_i} \frac{c_o(i, j) - c_p(i, j)}{c_o(i, j)} \quad (5.6)$$

- Erro associado aos valores superiores a $120 \mu\text{g.m}^{-3}$, tal como sugerido pela EPA (1997)

$$E_d = \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{H_i} \frac{c_o(i, j) - c_p(i, j)}{c_o(i, j)} \quad (5.7)$$

onde :

$C_o (.,.)$ - Valor máximo horário observado para todas as horas em todas as estações;

$C_p (.,.)$ - Valor máximo horário modelado para todas as horas em todas as estações;

$C_o (i,j)$ - Valor observado na estação i na hora j ;

$C_p (i,j)$ - Valor modelado na estação i na hora j ;

N - Número de estações;

H_i - Número de pares observados-modelados na estação i ;

N_t - Número total de estações-hora;

O valor c_p foi determinado por interpolação bilinear dos valores simulados para as quatro células mais próximas da estação i para uma dada hora. Os resultados da aplicação desta metodologia aos dias seleccionados (30 de Junho e 1 de Julho) estão apresentados na Tabela 5.5.

Não existem critérios rígidos para a avaliação do desempenho de modelos do tipo analisado. No entanto, simulações efectuadas no passado, indicam que este tipo de modelos produz para os diferentes parâmetros estatísticos níveis de aproximadamente, ± 15 -20%, para A_u , ± 5 -15% para D , e ± 30 -35% para E_p (Barros, 1999). Todos os parâmetros se encontram dentro das referências propostas. O modelo apresenta assim consistência de resultados para os dias simulados.

Tabela 5.5 - Parâmetros de avaliação quantitativa da fotoquímica do sistema MAR-IV.

Parâmetro (%)	Dia 30.06.01	Dia 1.07.01
A_u	16,2	19,1
D	-6,5	-10,0
E_d	7,5	31,4

Com o modelo validado, quer em termos de meteorologia, quer de qualidade do ar, é possível e correcto analisar os resultados espaciais encontrados, de modo a compreender melhor os processos de transporte e fenómenos de brisa existentes e responsáveis pela poluição fotoquímica na região de estudo. Desta forma, são apresentados os resultados das simulações para o dia 1 de Julho, para o qual foram registadas as maiores concentrações. Os campos de concentração obtidos revelam a existência de valores bastante elevados durante as horas de maior radiação solar (produção fotoquímica) e de zonas particularmente críticas no interior do domínio que chegam a alcançar valores superiores ao limite de alerta à população ($240 \mu\text{g.m}^{-3}$).

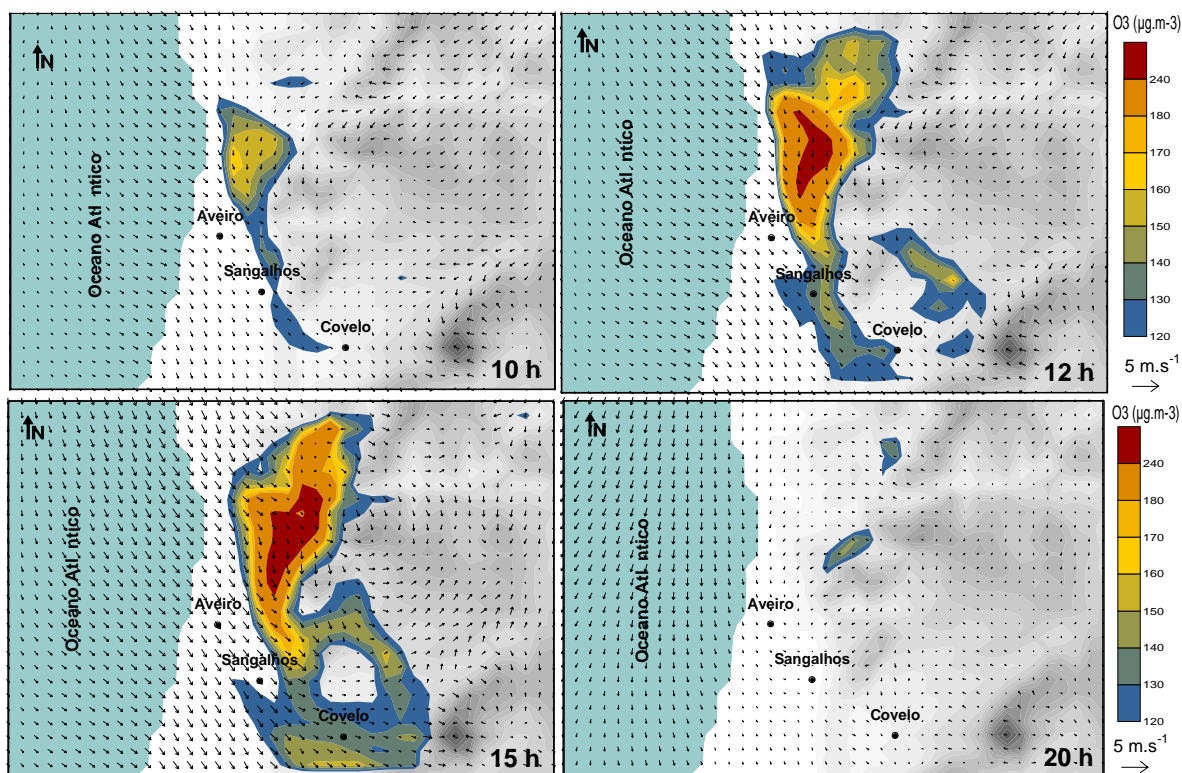


Figura 5.15. Campos superficiais de vento e concentração de ozono obtidos durante a simulação do dia 1 de Julho, para as 10, 12, 15 e 20 UTC.

As simulações numéricas realizadas apontam para o desenvolvimento duma circulação de NW junto à costa logo pela manhã (10 UTC), relativamente fraca, que é intensificada pela formação de brisa durante a tarde (15 UTC). À noite, com o desaparecimento da circulação de brisa, a circulação prevalecente junto à costa é dominante de Norte, sendo, no entanto quase inexistente no interior do domínio.

Em termos de produção fotoquímica, existe alguma formação de ozono logo pela manhã (Figura 5.15, 10h) associada ao centro urbano do Porto, potenciada pelas emissões de NO_x do tráfego automóvel (Figura 5.16, 10h). Os maiores valores de ozono estimados durante a tarde, resultam da intensificação da radiação solar e do transporte da pluma de ozono formada a Norte do domínio, zona esta com núcleos urbanos importantes (Porto, Braga e Guimarães) e fortemente industrializada. Este transporte é efectuado ao longo da costa no sentido Norte-Sul (durante a manhã) e para o interior da linha de costa pela brisa marítima, a meio da tarde (Figura 5.15, 15h).

Os resultados obtidos para a simulação do NO_x (Figura 5.16) confirmam a química do ozono troposférico. Durante o dia existe produção e consumo fotoquímico, o que leva a que a pluma se conserve quase constante. A partir do fim-da-tarde, inicia-se o seu processo de acumulação, após o cessar da actividade fotoquímica.

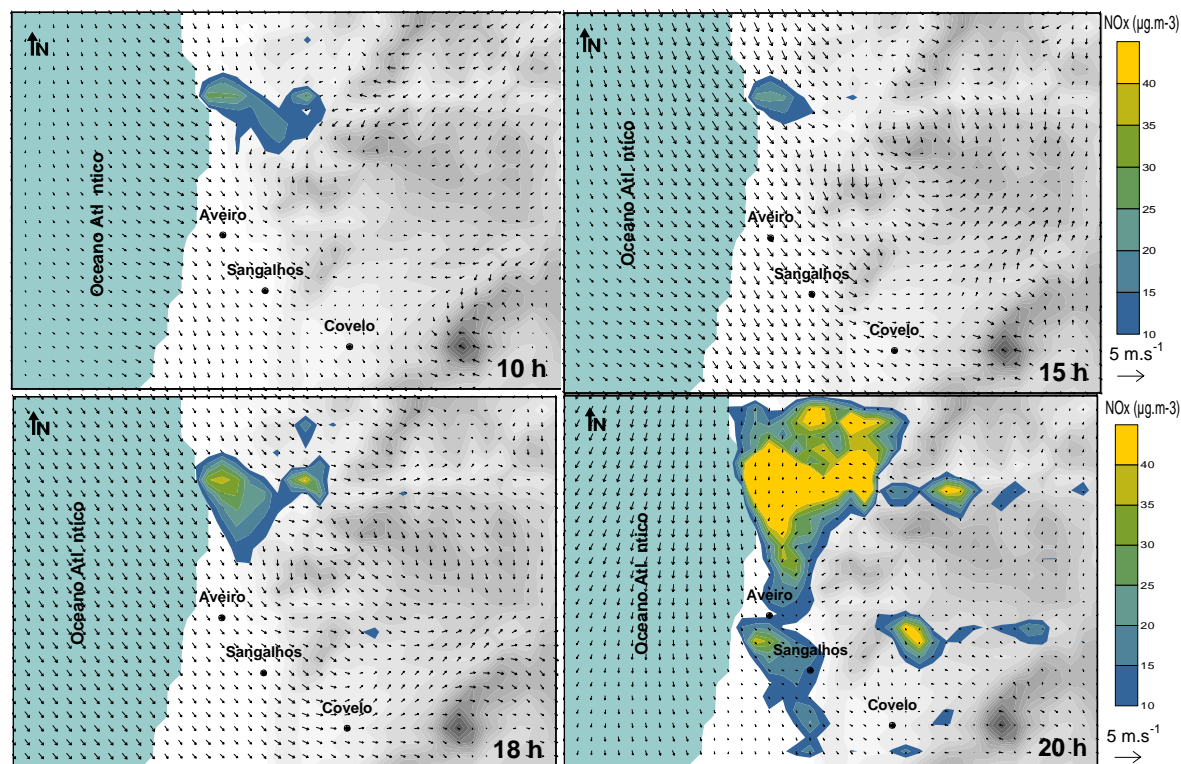


Figura 5.16. Campos superficiais de vento e concentração de NO_x obtidos durante a simulação do dia 1 de Julho, para as 10, 15, 18 e 20 UTC.

No Anexo C são apresentados os resultados da simulação para o dia 30 de Junho. Neste dia, a situação sinóptica é definida por velocidades de vento ligeiramente maiores, mas com um padrão de circulação semelhante. A maior dispersão atmosférica causada pela intensidade de vento superior, aliada a uma menor temperatura do ar, faz com que a produção fotoquímica seja consideravelmente menor, não chegando a pluma de ozono a atingir concentrações superiores a $160 \mu\text{g.m}^{-3}$ (12 UTC). É de notar que, para ambos os dias simulados, os campos de concentrações dos precursores de ozono (NO_x e COV) são muito semelhantes. A nuvem poluente limita-se, durante o dia, aos locais de emissão, fontes pontuais e transportes rodoviários, dado que são rapidamente consumidos nas reacções fotoquímicas. Durante a noite, na inexistência de radiação solar, os mecanismos fotoquímicos cessam e consequentemente a produção de ozono, ocorrendo a advecção e acumulação dos seus precursores (Figuras C2 a C4, Anexo C).

5.3 Intercomparação com o sistema de modelos MEMO-MARS

A comparação do desempenho do sistema MAR-IV foi efectuada com o sistema de modelos MEMO/MARS, para os mesmos dias seleccionados da campanha experimental, dias 30 de Junho e 1 de Julho, respectivamente, e para o mesmo domínio e mesmas condições de inicialização (Miranda *et al.*, 2002).

O sistema de modelos MEMO/MARS é, tal como o sistema MAR-IV, constituído por dois modelos principais, um meteorológico, MEMO (Flassak e Moussiopoulou, 1987) e um fotoquímico, MARS (Moussiopoulou, 1992). O modelo MEMO é um modelo meteorológico de prognóstico de mesoscala, não hidrostático, desenvolvido pela Universidade de Karlsruhe, Alemanha, para simulação do escoamento atmosférico em terreno de orografia complexa. A descrição dos fenómenos físicos é feita também a partir da resolução do conjunto de equações de Navia-Stokes. Mas, neste caso, a aproximação da hidrostática não é considerada, sendo o termo da perturbação da pressão definido como o somatório das componentes p_g (pressão geostrófica), p_h (pressão hidrostática) e p_{nh} (pressão não-hidrostática). O modelo MARS simula os processos de transformação química dos poluentes, opcionalmente, através dos mecanismos KOREM ou EMEP. O mecanismo KOREM combina reacções inorgânicas do mecanismo CERT com reacções orgânicas do mecanismo compacto proposto por Bottenheim e Strausz (1982). Este mecanismo considera 20 espécies reactivas e um total de 39 equações de reacções, sendo os COV divididos em 5 categorias (Moussiopoulou, 1992). Por sua vez, a descrição da química troposférica feita pelo mecanismo EMEP é mais completa e detalhada, envolvendo 139 reacções fotoquímicas (das quais 34 reacções de fotólise) e incluindo 66 espécies, entre elas 13 categorias de COV (incluindo cetonas, alcoóis e isopreno). A química do metano é considerada através da reacção deste com o radical hidroxilo.

Apesar do modelo meteorológico utilizado ser diferente, verificou-se que ambos os modelos apresentavam reacções semelhantes ao forçamento sinóptico imposto (Miranda *et al.*, 2002). São apresentados na Tabela 5.6 os parâmetros de avaliação relativos ao desempenho dos três mecanismos químicos (CB IV, KOREM e EMEP), para cada uma das estações da campanha.

Conclui-se que, embora os resultados alcançados se encontrem enquadrados nos parâmetros de validação deste tipo de modelos, não existe uma clara concordância dos resultados dos sistemas entre si. Este facto pode dever-se mais a incertezas associadas aos dados de entrada específicos para cada um dos sistemas, do que a efectivas diferenças na capacidade de modelação do problema proposto. O sistema de modelos MAR-IV apresenta, no entanto, melhores resultados face

às observações reais. Considerando os diferentes locais, verifica-se que os piores parâmetros de correlação estatística foram encontrados para o Covelo. Isto pode ser justificado pelo facto desta estação se encontrar perto da fronteira do domínio de simulação ou devido a uma má descrição topográfica, como já apontado anteriormente.

Tabela 5.6. Análise do erro da previsão da componente fotoquímica dos 2 sistemas de modelos: MAR-IV e MEMO/MARS.

Modelos		Aveiro	Sangalhos	Covelo
UAM (CBIV)	S/Sobs	0,99	1,07	0,84
	E/Sobs	0,82	0,51	0,65
	Eub/Sobs	0,77	0,52	0,51
MARS (KOREM)	S/Sobs	0,80	0,59	0,41
	E/Sobs	1,20	1,00	2,08
	Eub/Sobs	0,76	0,72	1,27
MARS (EMEP)	S/Sobs	0,88	0,63	0,73
	E/Sobs	1,21	0,99	1,38
	Eub/Sobs	0,98	0,90	1,33

Relativamente ao mecanismo químico, os resultados revelam que uma descrição mais completa do mecanismo químico está associada a uma melhoria não significativa dos resultados (comparação entre EMEP e CB-IV). A especiação química mais detalhada, em particular dos COV (ver ponto 3.2.2), parece conduzir a resultados mais próximos da realidade, indicando ser um factor mais relevante do que o número de reacções incluídas no mecanismo.

5.4 Aplicações teste

No sentido de avaliar o desempenho da componente meteorológica e fotoquímica do Sistema MAR-IV foram feitas aplicações teste para a mesma região de estudo.

Estas aplicações visaram essencialmente o estudo qualitativo da influência da circulação de brisa, e da topografia na formação dos campos meteorológicos e consequentemente na produção de ozono fotoquímico. Foram ainda realizados testes de sensibilidade do modelo fotoquímico à presença das principais fontes emissoras antropogénicas dos compostos precursores de ozono – transportes rodoviários e grandes fontes industriais. Para tal foram executadas novas aplicações para o dia 1 de Julho, dia com condições favoráveis à produção fotoquímica, de forma a testar a sensibilidade do modelo à presença de tais factores.

Em primeiro lugar, foi realizada uma simulação considerando ausência de massa de água (Oceano Atlântico), alterando a cobertura de uso de solo de água para terra, de modo a simular condições de não formação de brisa. Na Figura 5.17 apresenta-se a comparação entre os campos superficiais de vento obtidos, para várias horas do dia, para a situação hipotética com ausência de água (Oceano Atlântico) e a situação normal, já simulada, para o dia 1 de Julho.

Na situação normal, tal como já referido, a radiação solar promove, durante a manhã, o aquecimento diferenciado da terra e da massa de água oceânica, que contribui para o desenvolvimento, ao longo da costa, da brisa de mar. Na zona continental é visível a influência da orografia na circulação geral. Verifica-se um fluxo atmosférico de fraca intensidade de direcção N/NW, reflectindo a influência da circulação sinóptica no domínio estando presente em todos os campos de ventos, mais ou menos intensamente ao longo do dia. Durante a tarde, a brisa intensifica-se (Figura 5.17, b2), penetrando no interior do território, encontrando-se totalmente desenvolvida ao fim da tarde.

Na situação hipotética não existe o diferencial térmico entre a terra e o mar, o que leva apenas ao desenvolvimento de uma circulação de forçamento sinóptico predominantemente de Norte sobre a região antes oceânica. Por outro lado, o papel da topografia no interior do domínio é ainda mais notório nesta situação, com a intensificação das circulações de vale/montanha, dos ventos anabáticos (Figura 5.17, 15h) e catabáticos (Figura 5.17, 20h), sobre as principais Serras do domínio. À noite, o arrefecimento da terra é mais rápido, relativamente ao do Oceano, conduzindo a uma acentuada redução da velocidade do vento sobre esta parte do domínio (Figura 5.17, 20h).

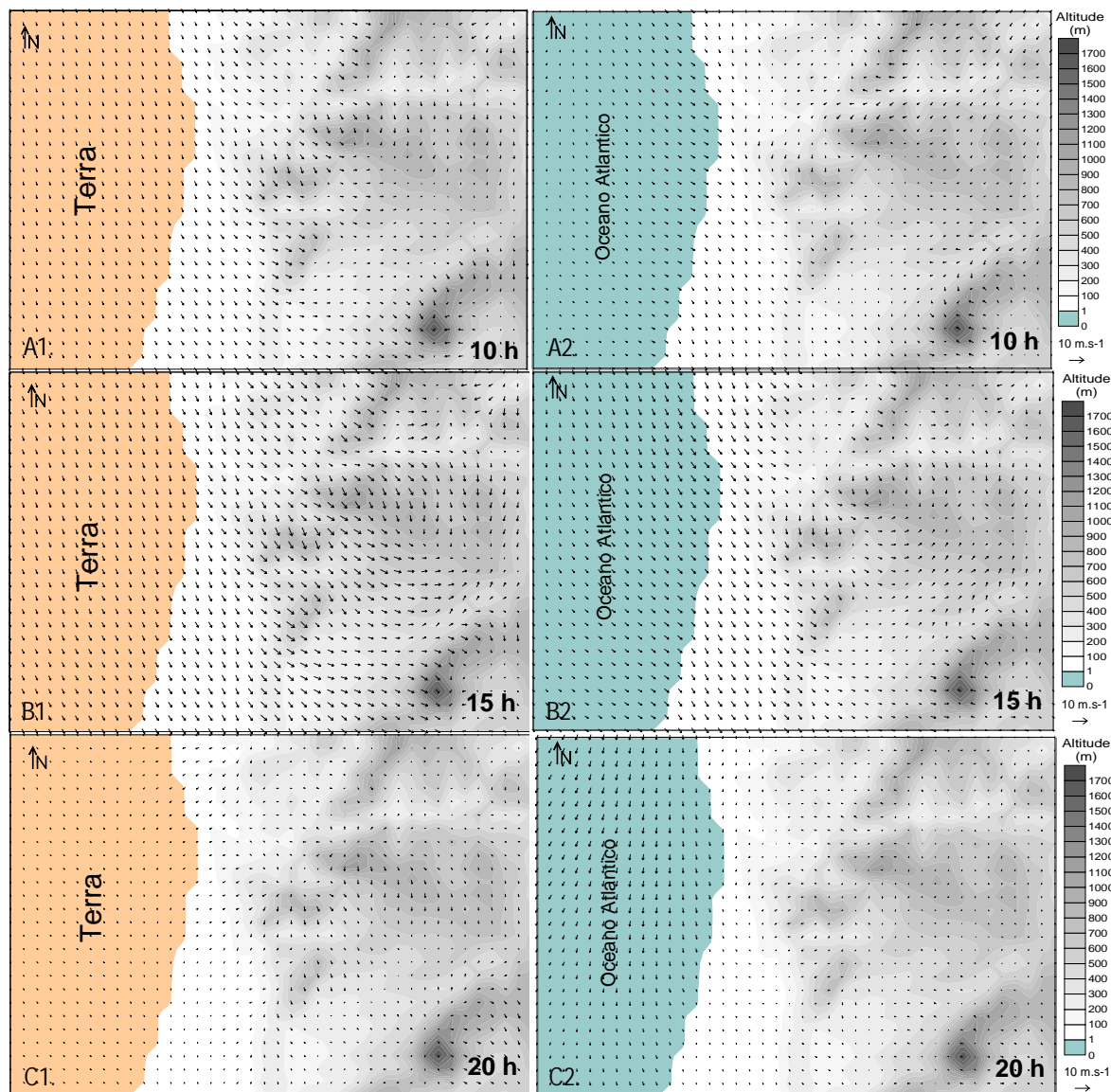


Figura 5.17. Campos superficiais de ventos simulados para as 10, 15 e 20 UTC do dia 1 de Julho, para uma situação hipotética com ausência de água (Oceano Atlântico) e em condições normais.

De modo a avaliar o impacto da formação de circulações de brisa no transporte e produção do ozono troposférico, foram realizadas também simulações com o modelo fotoquímico para a situação de ausência de brisa (Figura 5.18). As diferenças de concentração de O_3 obtidas, entre a simulação de base e a situação sem brisa, estão representadas na Figura 5.19 para várias horas do dia 1 de Julho.

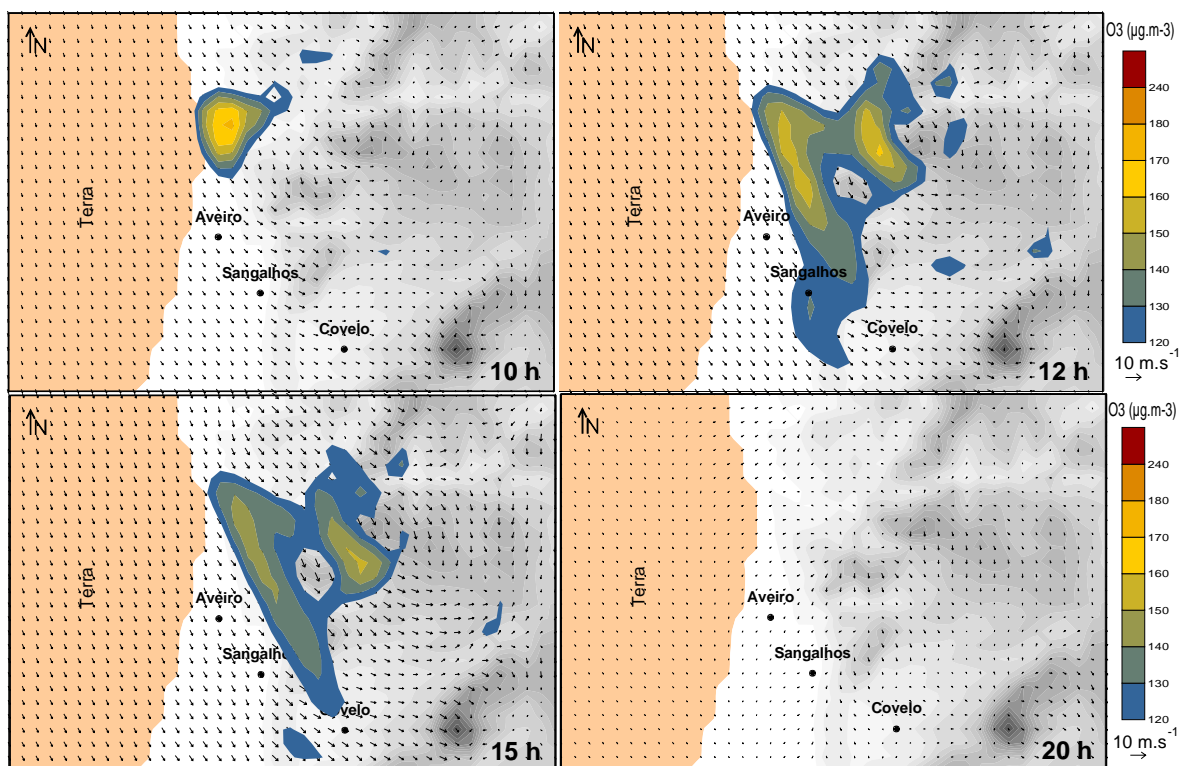


Figura 5.18. Campos de vento e concentração de O_3 obtidos na simulação hipotética com ausência da massa de água (Oceano Atlântico) para as 10, 12, 15 e 20 UTC do dia 1 de Julho.

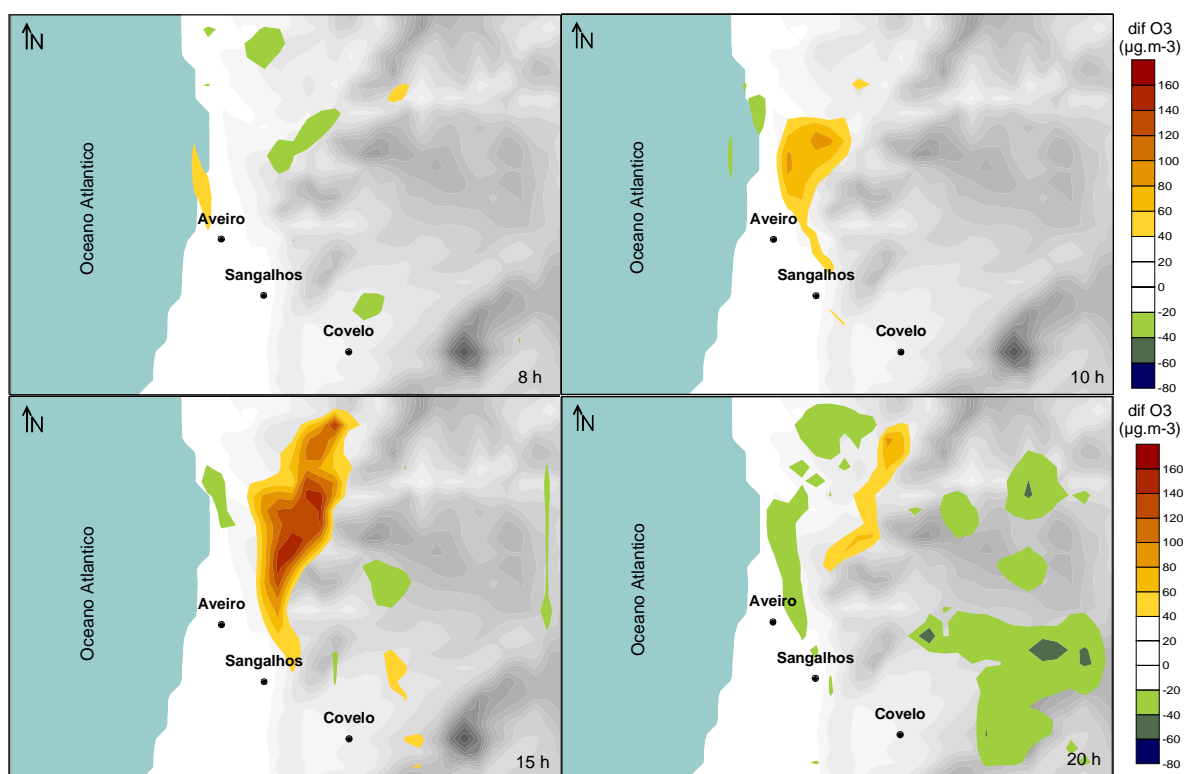


Figura 5.19. Representação espacial das diferenças de concentração de O_3 obtidas entre a simulação em condições normais e uma simulação hipotética com ausência de água (Oceano Atlântico) para o dia 1 Julho.

Os resultados das simulações comprovam o importante papel das circulações de brisa na produção de ozono. Tal como seria de esperar, durante o início da manhã as diferenças não são significativas (Figura 5.19, 8h), enquanto que no fim da manhã e início da tarde as diferenças de concentração de ozono chegam a atingir valores superiores a $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Figura 5.19, 15h), altura em que a circulação atmosférica é potenciada ao máximo pela brisa marítima. Repare-se que na situação hipotética de ausência de brisa a pluma de ozono atinge concentrações bastante inferiores (Figura 5.18, 12h e 15h) às máximas simuladas em condições normais (Figura 5.15, 12h e 15h). À noite, com o desaparecimento da brisa, as diferenças entre as duas simulações são atenuadas, existindo pelo contrário, um acréscimo do valor das concentrações de ozono no caso da situação hipotética sem brisa (Figura 5.19, 20h). Esta situação ocorre também, durante todo o dia, junto ao centro urbano do Porto, justificada pela maior estagnação do ar na situação de ausência de brisa.

Foi feita, de igual modo, uma análise qualitativa comparativa entre a simulação do dia 1 de Julho, com e sem topografia. As simulações numéricas realizadas (Figura 5.20) evidenciam a importância da topografia, relativamente à presença de massa de água, na formação dos campos meteorológicos.

Como seria de esperar, no caso de ausência de topografia, o campo de ventos simulado é provocado unicamente pelo gradiente térmico existente entre a terra e o mar, sendo notória a formação e a evolução da circulação de brisa ao longo do dia. A frente de brisa está, no entanto, ligeiramente atrás do que na situação com topografia, onde esta já ultrapassa os principais acidentes geográficos do domínio. Isto revela a importância do conjunto de Serras existentes nas circulações de mesoscala desta região em estudo.

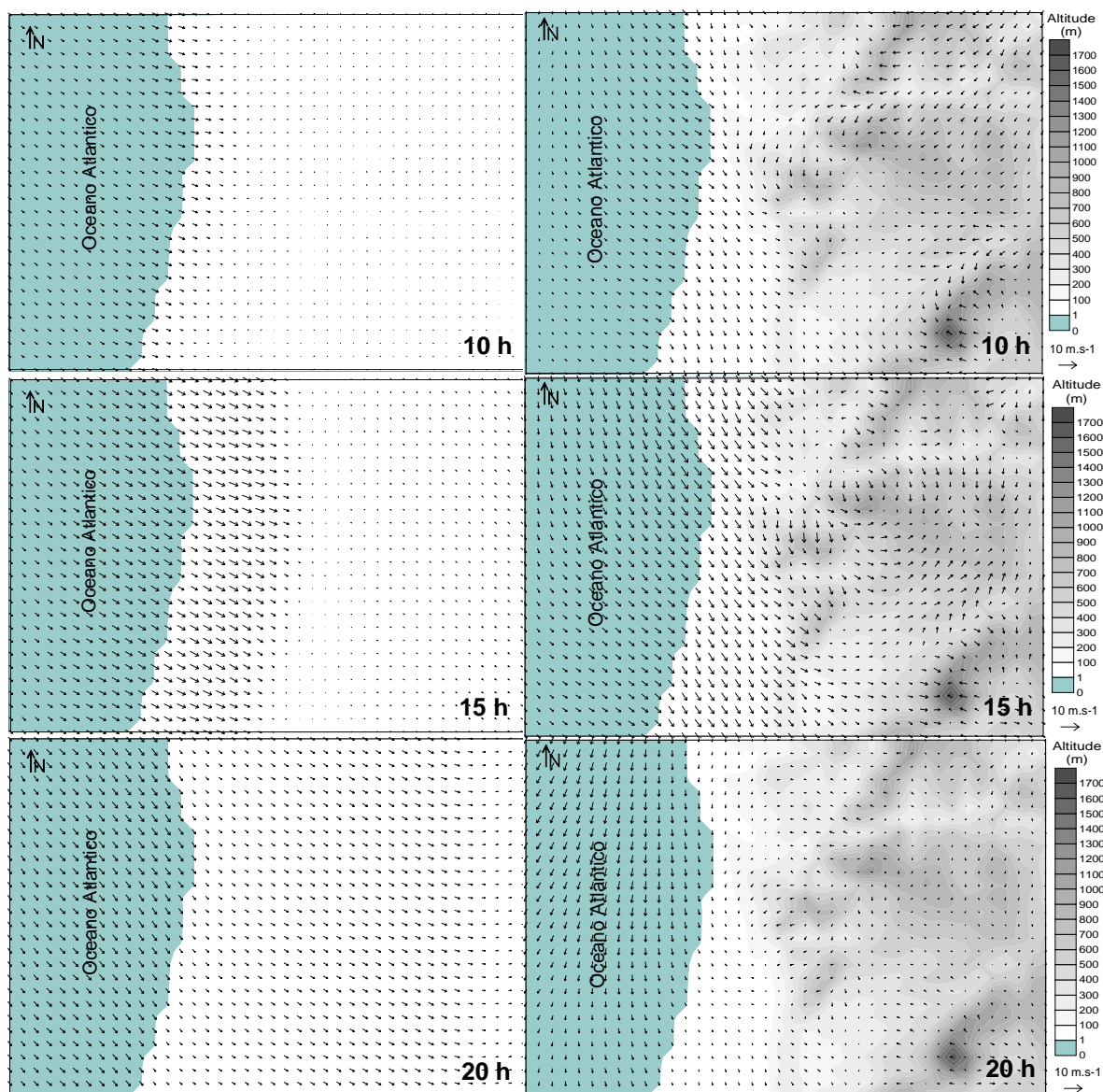


Figura 5.20. Campos superficiais de ventos simulados para as 12, 15 e 20 UTC do dia 1 de Julho, para uma situação hipotética, sem topografia, e uma situação em condições normais.

No sentido de identificar as principais actividades antropogénicas responsáveis pela produção do ozono troposférico na região de estudo, foram realizadas simulações hipotéticas, para o mesmo dia 1 de Julho, mas retirando em cada caso a contribuição das emissões das principais fontes emissoras, nomeadamente, dos transportes rodoviários e das grandes fontes industriais. As figuras 5.21 e 5.22 representam os campos diferenciais de concentração de ozono entre a simulação base, em condições normais, e a simulação sem as emissões dos transportes rodoviários e das grandes fontes industriais, respectivamente.

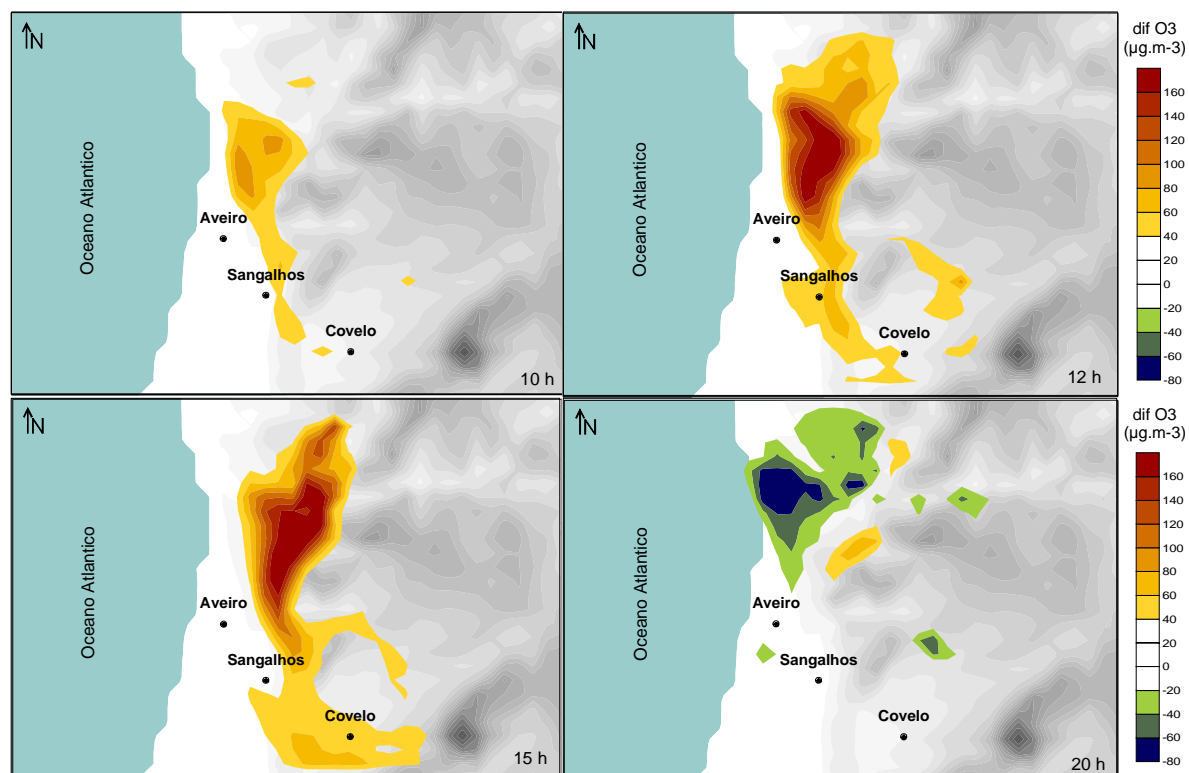


Figura 5.21. Representação espacial das diferenças de concentração de O_3 obtidas entre a simulação em condições normais e uma simulação hipotética, sem emissões de transportes, para o dia 1 de Julho.

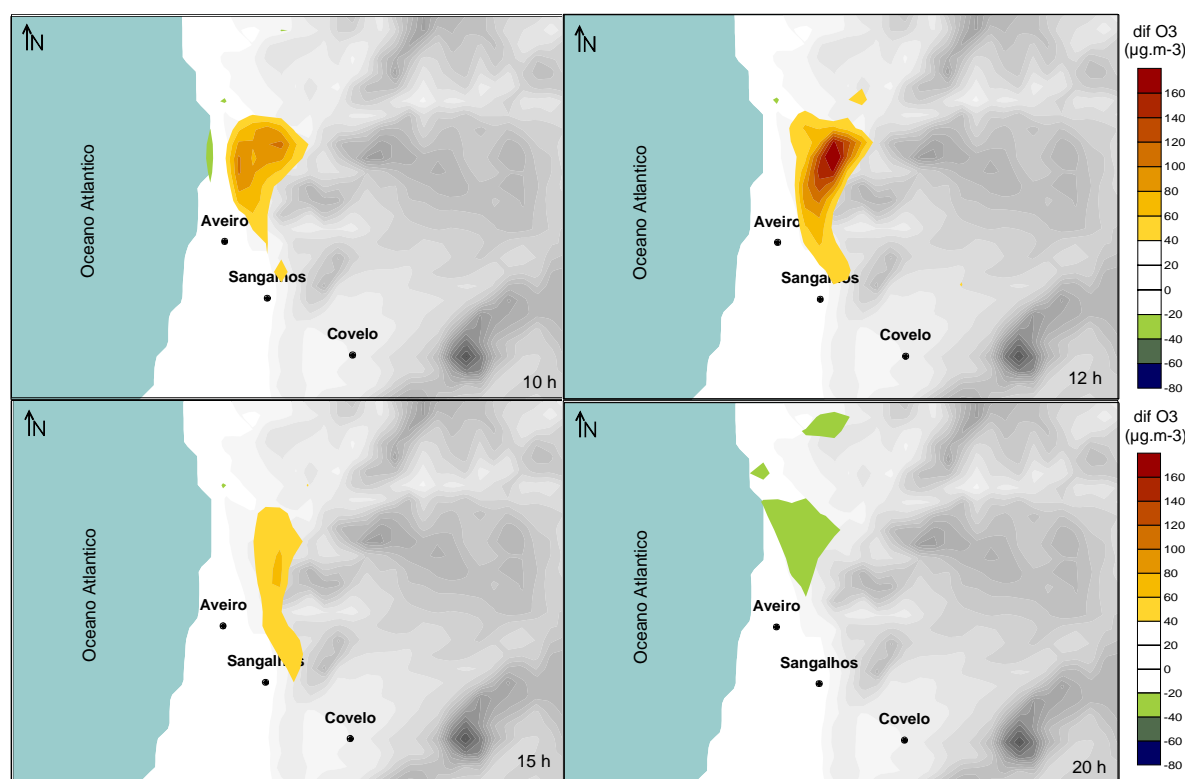


Figura 5.22. Representação espacial das diferenças de concentração de O_3 obtidas entre a simulação em condições normais e uma simulação hipotética, sem emissões das grandes fontes emissoras, para o dia 1 de Julho.

Os transportes rodoviários surgem como a principal actividade poluidora, que mais contribui para a produção de ozono. De facto, as diferenças registadas entre as simulações chegam a alcançar valores muito superiores a $100 \mu\text{g.m}^{-3}$, cerca do dobro do valor da concentração de fundo deste composto.

No que respeita às grandes fontes emissoras, e apesar da sua elevada contribuição em termos de emissões de alguns poluentes, o seu impacto é menos significativo, uma vez que os poluentes são libertados em altitude e sofrem uma maior dispersão até atingirem o nível do solo. De qualquer forma, a Figura 5.22 demonstra alguma sensibilidade do modelo à imposição de emissões pontuais, sendo possível identificar a presença e importância, em termos de emissões, da Refinaria de Matosinhos e do Centro Industrial de Estarreja.

O modelo provou, assim, ser capaz de lidar com este tipo de escoamentos tendo simulado de uma forma fisicamente expectável as diferentes circulações de mesoscala e a produção fotoquímica que se poderão criar no domínio em estudo.

Capítulo 6

6 Conclusões

Durante o estudo aqui apresentado foi implementado e aplicado um sistema numérico de modelos – Sistema MAR-IV – que permite simular a produção, o transporte e a dispersão de poluentes atmosféricos. Este sistema destina-se preferencialmente a aplicações em regiões sujeitas a circulações atmosféricas de mesoscala, constituindo por isso uma ferramenta adequada ao cálculo da produção de ozono e à avaliação do papel da brisa marítima no transporte dos seus precursores, principais objectivos a cumprir neste trabalho.

A modelação dos processos de transporte, dispersão e produção de foto-oxidantes na atmosfera tem vindo a ser efectuada por métodos sucessivamente mais complexos e realistas. Este esforço traduziu-se, não só na necessidade de utilização de meios informáticos cada vez mais poderosos como também num incremento significativo da quantidade e detalhe dos dados de entrada e da informação necessária ao estabelecimento das condições iniciais e de fronteira.

O conhecimento quantitativo das emissões dos diversos poluentes de interesse, no domínio de estudo é um passo essencial e decisivo para a modelação realista dos processos intervenientes na qualidade do ar. Ao contrário do que seria desejável, a complexidade e o volume de dados necessários à estimativa das emissões, levam à necessidade de se efectuarem aproximações por forma a ultrapassar as lacunas de informação existentes. Para tal, foram desenvolvidos métodos e técnicas, inovadoras em Portugal, para o tratamento e desenvolvimento de uma base de dados de emissões, o mais fiável possível dentro das limitações existentes.

O sistema MAR-IV é constituído por dois modelos, já aplicados e testados para a região de Lisboa. No entanto, importava avaliar não só o desempenho do sistema como um todo, como também o desempenho das suas diferentes componentes à aplicação específica da Região de Aveiro. Para se

proceder a esta avaliação, procurou-se em primeiro lugar compreender os processos meteorológicos e os inerentes à química atmosférica.

A campanha experimental realizada no âmbito do Contrato Programa do CZCM serviu de suporte para a aplicação e avaliação prática do sistema de modelos, permitindo a obtenção dos dados reais em sítios não cobertos pela rede nacional de qualidade do ar e seleccionados de acordo com os objectivos deste estudo, isto é, a avaliação da importância das circulações de mesoscala (nomeadamente as brisas marítimas) no transporte dos poluentes atmosféricos.

A análise dos dados meteorológicos e de qualidade do ar recolhidos durante a campanha permitiu, desde logo, verificar a importância das circulações de mesoscala no domínio de estudo, com reflexos ao nível do padrão de evolução da temperatura e da humidade relativa. Verificou-se também que a circulação de brisa marítima, típica da região de estudo, pode potenciar a advecção da massa de poluentes primários para o interior do domínio. Este facto foi posteriormente confirmado durante a aplicação do Sistema MAR IV, que possibilitou estimar os campos superficiais e verticais meteorológicos e de concentração dos vários poluentes, permitindo comprovar que o transporte destes era potenciado pela entrada da brisa marítima ao longo do dia.

As medições feitas e a análise dos dados das simulações numéricas mostram que a ideia de que esta região recebe “ar limpo” do lado do mar pode não ser correcta, uma vez que as circulações de brisa promovem o transporte e a recirculação de poluentes para áreas mais interiores e menos sujeitas às emissões de poluentes atmosféricos.

Nas aplicações teste a análise qualitativa da resposta do modelo meteorológico demonstrou a existência de sensibilidade à presença da massa oceânica e da topografia, desenvolvendo um campo de ventos, e um diferencial de concentrações de ozono, de acordo com o que seria fisicamente expectável. As simulações numéricas evidenciam, no entanto, a topografia como um parâmetro de maior importância, relativamente à formação da brisa, na evolução das circulações de mesoscala no domínio. O modelo fotoquímico demonstrou ainda, qualitativamente, sensibilidade à presença das emissões dos transportes rodoviários e, também, mas em menor escala, às emissões pontuais elevadas.

Por outro lado, a comparação de resultados com um outro sistema de modelos, desenvolvido de forma independente e integrando outras opções físicas e numéricas, demonstrou alguma concordância e apresentou resultados mais satisfatórios.

A validação, face a situações observadas, foi efectuada para os dois dias da campanha mais representativos em termos de condições típicas de Verão. Globalmente, verifica-se que o modelo simula de forma consistente os padrões de circulação atmosférica, quer ao nível dos campos horizontais, facto confirmado pela análise de erro efectuada, quer verticais.

Alguns dos desvios observados em relação à modelação fotoquímica poderão estar relacionados com um desempenho inferior do modelo meteorológico, ou ainda com a base de dados de emissões e as incertezas existentes na estimativa das fontes em área, já que as pontuais foram fornecidas pelas próprias indústrias. A prestação menos boa do modelo para a estação do Covelo pode justificar-se por uma deficiente malha topográfica (trata-se da estação com cota mais elevada) ou pelo facto de se localizar numa área rural onde a estimativa das emissões pode ser mais difícil de estimar. A proximidade desta estação à fronteira do domínio de simulação pode também ser uma potencial fonte de erro. Alargar o domínio de simulação será um dos trabalhos a realizar no futuro, percebendo assim qual será a justificação para este “erro” de modelação.

No futuro será também interessante investigar, de que modo o recurso a uma nova campanha experimental com um maior número de estações e maior representatividade, apoiada em dados meteorológicos e de qualidade do ar, sobretudo ao nível da discretização vertical, poderia conduzir a diferentes conclusões.

Fica ainda em aberto a necessidade da avaliação dos processos e mecanismos de deposição, e de melhorar e actualizar a base de dados de emissões, partindo de uma estimativa com maior detalhe espacial, temporal e em espécies químicas, nomeadamente no que diz respeito à especiação dos COV.

Apesar destas várias perspectivas futuras em termos de melhoria dos resultados, este sistema de modelos provou ter todo o potencial para ser utilizado em decisões sobre a estratégia integrada da gestão da qualidade do ar.

Referências Bibliográficas

ACADÉMIE DES SCIENCES (1993): Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère. *Académie des Sciences, rapport n° 30*. Londres, Paris, New York: Lavoisier, Tec Doc.

ATKINSON, B. W. (1989): Meso-scale Atmospheric Circulations. Academic Press Limited, London.

BARROS, N. (1994): Modelação da poluição fotoquímica na região de Lisboa. Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Térmica.

BARROS, N. (1999): Poluição atmosférica por foto-oxidantes: o ozono troposférico na região de Lisboa. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Doutor em Ciências Aplicadas ao Ambiente.

BARROS, N. e BORREGO, C. (1995): Influence of coastal breezes on the photochemical production over the Lisbon region. *Air Pollution III*. N. Moussiopoulos, H. Power and C. Brebbia (Eds.), Computational Mechanics Publ., Southampton, UK, pp. 67-74.

BARROS, N. e BORREGO, C. (1996): Avaliação das condições sinópticas associadas aos episódios fotoquímicos. *5ª Conferência Nacional Sobre a Qualidade do Ambiente*. Aveiro, Portugal, pp. 843-851.

BECK, J. P., ASIMAKOPOULOS, N., BAZHANOV, V., BOCK, H. J., CHRONOPOULOS, G., DE MUER, D., EBEL, A., FLATØY, F., HASS, H., VAN HAVER, P., HOV, Ø., JAKOBS, H. J., KIRCHNER, E. J. J., KUNZ, H., MEMMESHEIMER, M., VAN PUL, W. A. J., SPETH, P., TRICKL, T. e VAROTSOS, C. (1997): Exchange of ozone between the atmospheric boundary layer and the free troposphere. In HOV, Ø. - *Tropospheric ozone research*. Berlin, Germany: Springer, pp. 111- 130.

BERRY, R.G. (1998): Atmosphere, weather and climate. 7th Edition. Routledge Editors, London.

BOLIN, B., ASPLING, G. e PERSSON, C. (1974): Residence time of atmospheric pollutants as dependent on source characteristics, atmospheric diffusion processes and sink mechanisms. *Tellus*, Vol. 26, pp. 185-195.

BORREGO, C. (1996): Atmospheric pollution in coastal zones: mesoscale modelling applied to air quality studies. *Air Pollution IV, Monitoring, Simulation and Control*. B. Caussade, H. Power and C.A. Brebbia (Eds.), Computational Mechanics Publ., Southampton, UK, pp. 59-69.

BORREGO, C.; BARROS, N.; VALINHAS, M.J. e TCHEPEL, O. (1998a): Poluição fotoquímica em ambiente urbano. *Cadernos de Ecologia*, 1, Sociedade Portuguesa de Ecologia, pp.10-43.

BORREGO, C., BARROS, N., MIRANDA, A. I., CARVALHO, A. C. and VALINHAS, M. J.. (1998b): Validation of two photochemical numerical systems under complex mesoscale circulations. *23rd NATO/CCMS International Meeting on Air Pollution Modelling and its Application*. September 28-October 2, Varna, Bulgaria, pp. 411-418.

BORREGO, C., BARROS, N., LOPES, M., CONCEIÇÃO, M., VALINHAS, M. J., TCHEPEL, O., COUTINHO, M. and LEMOS, S. (1998c): Data collection for mesoscale models validation: experimental field campaign. *EUROTRAC-2 Symposium 98*. 23-27 Março, Garmisch-Partenkirchen, Alemanha. pp. 4.

BORREGO, C., BARROS, N., VALINHAS, M. J., PIO, C., COELHO, C., ROCHA, A., ORGAZ, M., MIRANDA, P., ABREU, F., CARVALHO, R. e AFONSO, A. (1999): Ambiente Atmosférico em Zonas Costeiras (AMAZOC): Avaliação da capacidade de carga do ecossistema. Resumo Executivo e Relatório Científico final (Projecto PRAXIS/3/3.2/AMB/38/94), Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, 234 pp.

BORREGO, C.; TCHEPEL, O. and CARVALHO, A.C. (2000): Model Quality Assurance. *EUROTRAC-2 Symposium 2000: Transport and Chemical Transformation in the troposphere*. P. Midgley, M. Reuther, M. Williams (Eds.), Springer Editions, pp. 21-31.

BORREGO, C.; TCHEPEL, O.; MONTEIRO, A.; BARROS, N. and MIRANDA, A. (2002): Influence of Traffic Emissions Estimation Variability on Urban Air Quality Modelling. *Water, Air and Soil Pollution: Focus* 2 (5-6), Kluwer Academic Publishers, pp. 487-499.

BORRELL, P., BUILTJES, P., GRENNFELT, P., HOV, Æ., VAN AALST, R., FOWLER, D., MEGIE, G., MOUSSIOPOULOS, N., WARNECK, P., VOLZ-THOMAS, A. and WAYNE, R. (1995): Photo-oxidants, Acidification and Tools; Policy Applications of EUROTRAC Results, EUROTRAC ISS.

BOTTENHEIM, J.W. e STRAUSZ, O.P. (1982): Modelling study of a chemically reactive power plant plume. *Atmospheric Environment*, Vol. 16, pp. 85-97.

CARVALHO, R. e PRIOR, V. (1994): Sea breeze in summer, along the west coast of Portugal. *Air Pollution Modelling and its Applications X*. S. Gryning e M. M. Millán, (Eds.), Plenum Press, pp. 53-62.

CENSUS 91 (1991): formato digital, Instituto Nacional de Estatística.

CNIG - Centro Nacional de Informação Geográfica (2002): Carta Ocupação do Solo (formato digital) http://snig.igeo.pt/Portugues/lqd/html/frm_dados_online.html.

COLBECK, I e MACKENZIE, A.R. (1994): Air pollution by photochemical oxidants. Amsterdam, London, New York, Tokyo: Elsevier, 376 pp.

COUTINHO, M. (1995): As circulações atmosféricas de mesoscala na costa portuguesa. Aplicação da teoria transiliente da turbulência. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Doutor em Ciências Aplicadas ao Ambiente.

COUTINHO, M. e BORREGO, C. (1991): Photochemical production on coastal areas of Portugal. *Air Pollution Modelling and Its Application IX*. Han van Dop and George Kallos, (Eds.), Plenum Press, pp. 129-136.

COUTINHO, M. e BORREGO, C. (1992): Características dos episódios de produção fotoquímica em Portugal. *3ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*. Aveiro, Portugal, pp. 1-10.

COUTINHO, M., BORREGO, C., BARROS, N. e VALINHAS, M. J. (1998): Atmospheric Field Study in the Lisbon Region. *XXIII EGS General Assembly*, 20-24 de Abril, Nice, França.

DGE – Direcção Geral de Energia (1995): Informação Energia nº20.

DGF – Direcção Geral das Florestas (2001): Inventário Florestal Nacional (formato digital). Web site: http://snig.igeo.pt/Portugues/lqd/html/frm_dados_online.html

EC – European Commission (2001): The Sixth Environment Action Programme of the European Community 2001-2010. COM(2001) 31. Web site: <http://europa.eu.int/comm/environment/newprg/>.

EEA-ETC/AE - CORINAIR 1994 (1996): Summary Report 1, EEA Topic report 7. EEA, Copenhagen.

EEA – European Environment Agency (1998): Tropospheric Ozone in the European Union "The Consolidated Report". Topic report nº 8/1998. J.P. Beck, M. Kryzanowski, B. Koffi, (Eds). Web site: <http://reports.eea.eu.int/TOP08-98/en/page006.html>.

EEA - European Environmental Agency (1999a): Trends in emissions of ozone precursors. Web site: <http://warehouse.eea.eu.int/>.

EEA - European Environmental Agency (1999b): Criteria for EUROAINET: the EEA Air Quality Monitoring and Information Network. Published by EEA. Technical Report No 12. Web site: <http://reports.eea.eu.int/TEC12/en/tech12.pdf>.

EEA - European Environmental Agency (2002): Environment signals 2002 – Benchmarking the millennium. Environmental assessment report No 9. Published by EEA, 149 pp. Web site: http://reports.eea.eu.int/environmental_assessment_report_2002_9/.

EBEL A, FRIEDRICH R., RODHE H. (1997): Tropospheric Modelling and Emission Estimation. Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere, vol 7, EUROTRAC Special Report, Springer, Germany, 440 pp.

ELBERN, H., HENDRICKS, J. and EBEL, A. (1998): A Climatology of Tropopause Folds by Global Analyses. *Theor. Appl. Climatol.*, Vol. 59, pp. 181-200.

IA – Instituto do Ambiente (2001): Relatório do Estado do Ambiente 2001. Web site: <http://www.iamambiente.pt/docs/5026/REA2001.pdf>.

IA – Instituto do Ambiente (2002): Atlas do Ambiente (formato digital). Web site: <http://www.iamambiente.pt/atlas/index.html>.

IM – Instituto de Meteorologia (2001): Relatório Campanha Sangalhos 2001, Lisboa, Outubro 2001.

FLASSAK, T. e MOUSSIOPOULOS, N. (1987): An application of an efficient non-hydrostatic mesoscale model. *Boundary Layer Meteorology*, Vol. 41, pp. 135-147.

GRAY, D. D. e GIORGINI, A. (1976): The validity of the Boussinesq approximation for liquids and gases. *Intl. J. Heat and Mass Trans.*, Vol. 19, pp. 545-551.

HSU, S. A. (1967): Mesoscale surface temperature characteristics of Texas coast sea breeze. *Report nº6, Atmospheric Science Group, College of Engineering*. University of Texas at Austin, 260 pp.

KEYSER, D. e ANTHES, R. A. (1977): The applicability of a mixed layer model of the planetary boundary layer to real-data forecasting. *Mon. Wea. Rev.*, Vol. 105, pp. 1351-1371.

KILLUS, J. P., MEYER, J. P., DURRAN, D. R., ANDERSON, G. E., JERSKEY, T. N. e WHITTEN, G. Z. (1977): Continued research in mesoscale air pollution simulation modelling: Volume V. Refinements in numerical analysis, transport, chemistry and pollutant removal. *EF77-142 Systems Applications, Incorporated*.

LELIEVELD, J. e CRUTZEN, P. J. (1989): Influences of cloud photochemical processes on tropospheric ozone. *Nature*, Vol. **343**, pp. 227-233.

LEVINE, J. (1991): Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications. Ed. J: Levine, The Massachusetts Institute of Technology Press, Cambridge, Massachusetts, London.

MIRANDA, A.I.; MARTINS, H.; MONTEIRO, A.; FERREIRA, J.; CARVALHO, A.C. and BORREGO, C. (2002): Evaluation of two mesoscale modeling systems using different chemical mechanisms. *4th Symposium on the Urban Environment*. American Meteorological Society, pp J77-J78.

MONTEIRO, A., BORREGO, C., TCHEPEL, O., SANTOS, P. e MIRANDA, A. I. (2001): Inventário de Emissões Atmosféricas – base de dados POLAR2. Aplicação à modelação atmosférica. *7^a Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, Aveiro, Portugal, pp. 954-958.

MONTEIRO, A.; LOPES, M.; BORREGO, C. and MIRANDA, A.I. (2002): Contribution of air pollution to the management of carbon cycle on a Portuguese coastal region. *Coastal Environmental, Environmental Problems in Coastal Regions IV*. C. Brebbia Ed., WITpress Southampton, pp. 395-404.

MOUSSIOPOULOS, N. (1992): MARS (Model for the Atmospheric Dispersion of Reactive Species). Technical Reference. Aristotle University, Thessaloniki, Greece.

ORLANSKI, I. (1981): The quasi-hydrostatic approximation. *J. Atmos. Sci.*, Vol. **38**, pp. 572-582.

PIELKE, R. A. (1974): A three-dimensional numerical model of the sea breeze over South Florida. *Mon. Wea. Rev.*, Vol. **102**, pp. 115-139.

PIELKE, R. A. (1984): Mesoscale Meteorological Modelling. Academic Press, Inc., London.

PIELKE, R. A. e MARTIN, C. L. (1981): The derivation of a terrain following coordinate system for use in a hydrostatic model. *J. Atm. Sci.*, Vol. **38**, pp. 1707-1713.

PIO, C. A.; NUNES, T.V.; CASTRO, L.M. and LOPES, D.A. (2001): Volatile and particulate organic compounds in the ambient air of a eucalyptus forest in Portugal during the FIELDVOC'94 campaign. *Chemosphere - Global Change Science*, Vol. **3**, Nº3, pp. 283-293.

RAVISHANKARA, A. R. (1988): Kinetics of radicals reactions in the atmospheric oxidation of CH₄. *Annual Rev. Phys. Chem.*, Vol. **39**, pp. 367-394.

SEINFELD, J. H. (1986): Atmospheric chemistry and physics of air pollution. John Wiley Ed., New York, 738 pp.

SAI - SYSTEMS APPLICATIONS INTERNATIONAL (1995): User's Guide to the Systems Applications International Mesoscale Model, *SYSAPP-95/070*. San Rafael, California, 73 pp.

SIMPSON, D., OLENDZYNSKI, K., SEMB, A., STOREN, E. and UNGER, S. (1997): Photochemical oxidant modelling in Europe: multi-annual modelling and source-receptor relationships. EMEP/CCC-Report 3/97, DNMI, Oslo, Norway.

STULL, R. (1988): An introduction to boundary-layer meteorology. Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers.

TCHEPEL, O.; BARROS, N.; BORREGO, C. and NUNES, T. (1997): Mapping anthropogenic and biogenic emissions data in Portugal. *IV Encontro de Utilizadores de Sistemas de Informação Geográfica e I Congresso de Informação Geográfica*, Lisboa, Portugal.

THERRY, G. e LACARRERE, P. (1983): Improving the eddy kinetic energy model for planetary boundary layer description. *Bound. Layer Meteor.*, Vol. **20**, pp. 515-531.

TRAINER, M. (1992): Photo-oxidants, problems and solutions. In Proceedings of EUROTRAC Symposium 92. Borrel et al. (Eds.). Academic Publishing, The Hague, pp. 33-37.

ULRICKSON, B. L. (1988): Mesoscale circulations in the Los Angeles basin: A numerical model study. Ph.D. dissertation, Department of atmospheric Science, University of Washington, Seattle, Washington.

URL1: <http://www.infomet.am.ub.es>

URL2: <http://www.wetterzentrale.de>

USEPA - U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1990): User's guide for the Urban Airshed Model. *Research Triangle Park, N.C.: Office of Air Quality Planning and Standards*, EPA report nrs. EPA-450/4-90-007A.

USEPA - U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1991): Guideline for regulatory application of the Urban Airshed Model. *Research Triangle Park, N.C.: Office of Air Quality Planning and Standards*, EPA report nrs. EPA-450/4-91-013.

USEPA – U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1997): National Ambient Air Quality Standards for Ozone; Final Rule. *Federal Register*, Vol. 62, Nº 138. Web site: <http://www.epa.gov/ttn/oarpg/naaqsfin/o3naaqs.pdf>

VALINHAS, M.J. (2000): Modelação da deposição de poluentes atmosféricos: Aplicação ao conceito de cargas críticas. Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Mestre em Poluição Atmosférica.

ZANNETTI, P. (1990): Air Pollution Modeling – Theories, Computational Methods and Available Software. Van Nostrand Reinhold, New York, 444 pp.

WHITEN, G. Z. (1990): The atmospheric chemistry of ozone formation. *Systems Applications, Inc.*, SYSAPP-90/013.

Anexos

Anexo A

Imagens do satélite METEOSAT

Anexo B

Validação do sistema MARIV (Lota e Covelo)

Anexo C

Resultados das simulações efectuadas com o Sistema MARIV

Anexo A

Imagens do satélite METEOSAT

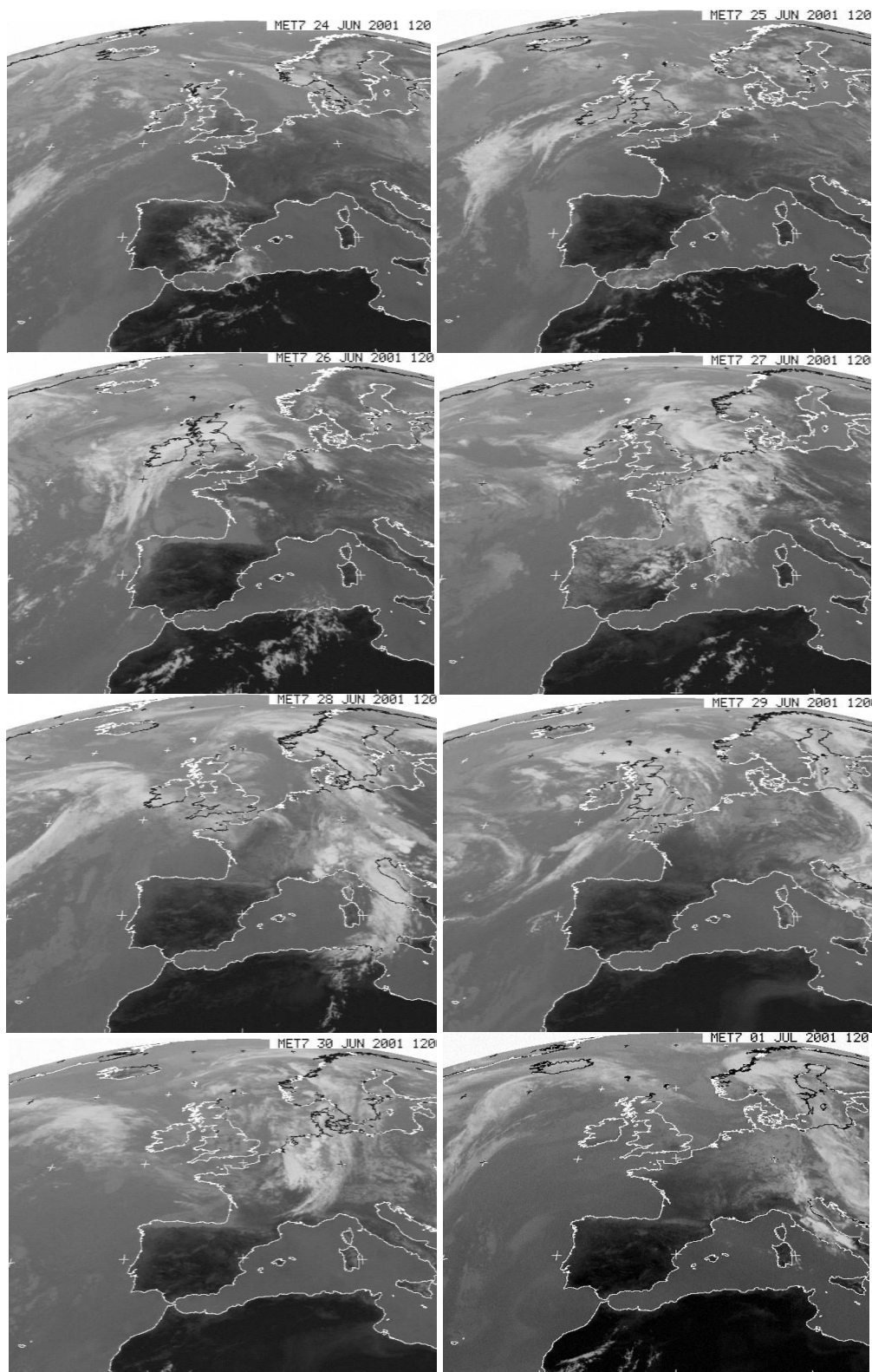


Figura A1. Imagens (IV) do satélite METEOSAT às 12UTC de cada um dos dias da campanha.

Anexo B

Validação do Sistema MAR-IV

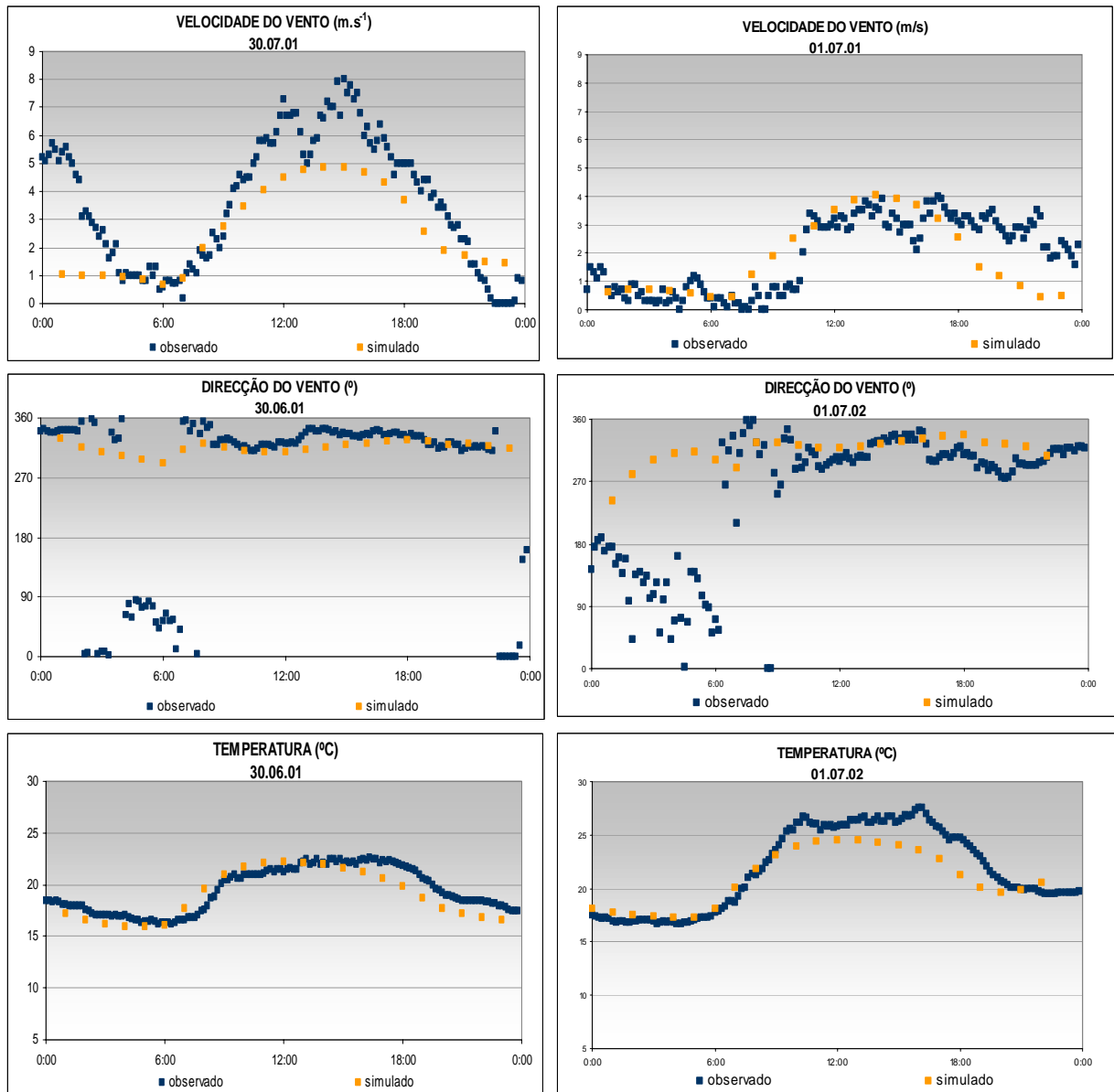


Figura B.1. Valores de direcção do vento, velocidade do vento e temperatura calculados com o sistema MAR-IV (modelo SAIMM) e medidos na Lota em 30 de Junho e 1 de Julho de 2001.

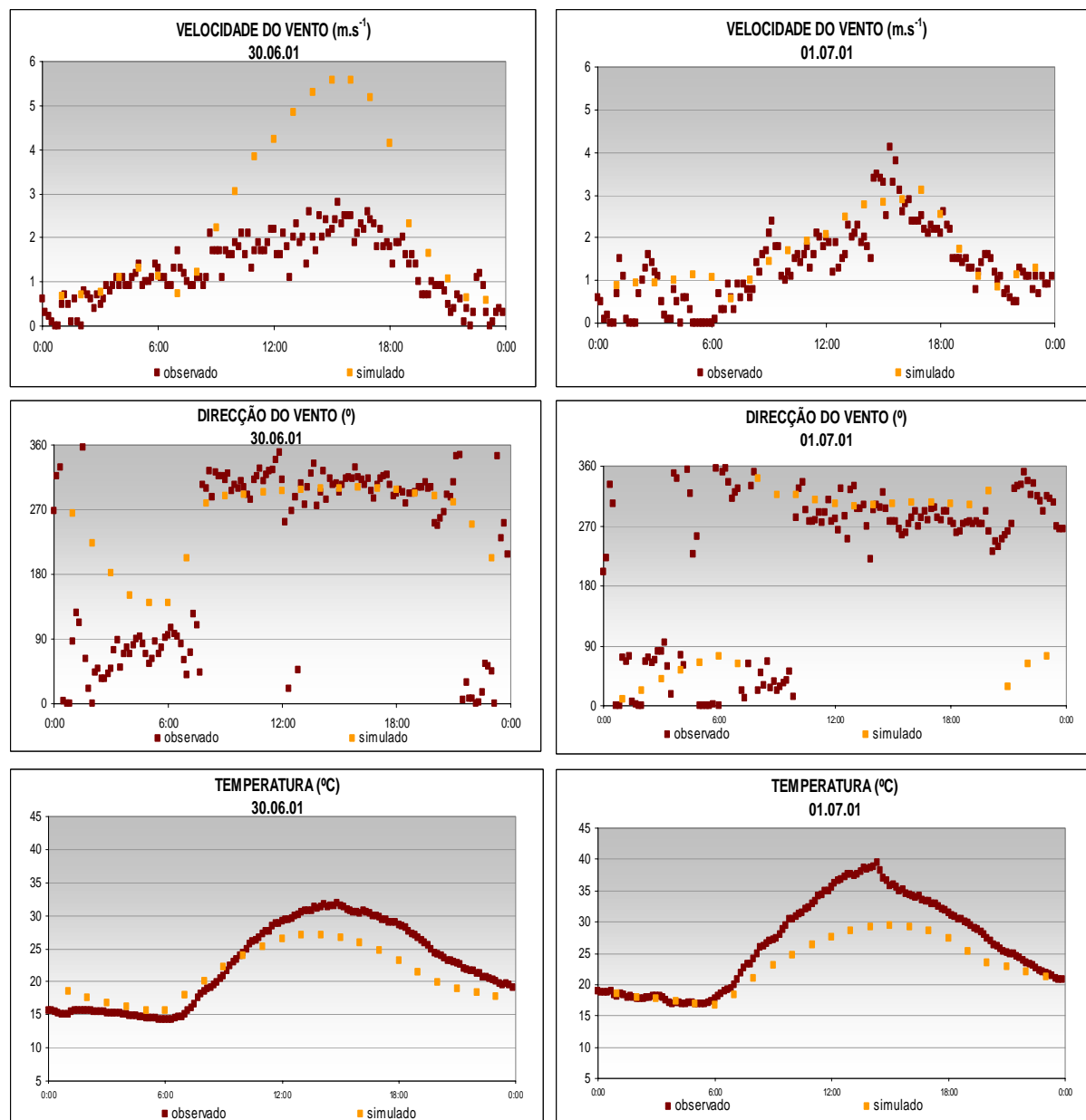


Figura B.2. Valores de direcção do vento, velocidade do vento e temperatura calculados com o sistema MAR-IV (modelo SAIMM) e medidos no Covelo em 30 de Junho e 1 de Julho de 2001.

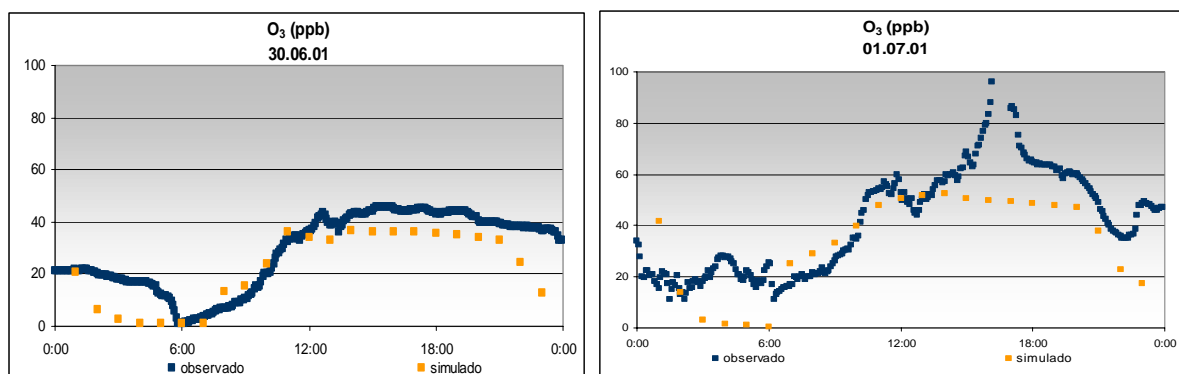


Figura B.3. Valores de concentração de ozono calculados com o modelo UAM e medidos na Lota em 30 de Junho e 1 de Julho de 2001.

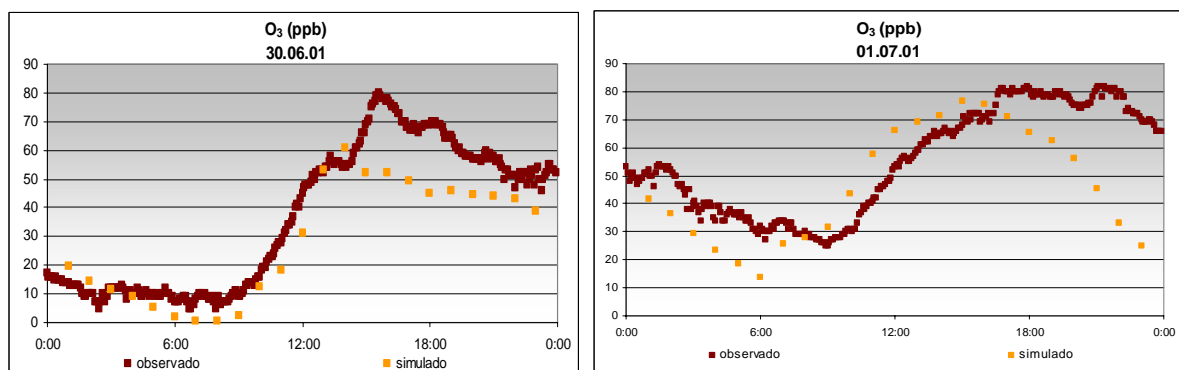


Figura B.4. Valores de concentração de ozono calculados com o modelo UAM e medidos no Covelo em 30 de Junho e 1 de Julho de 2001.

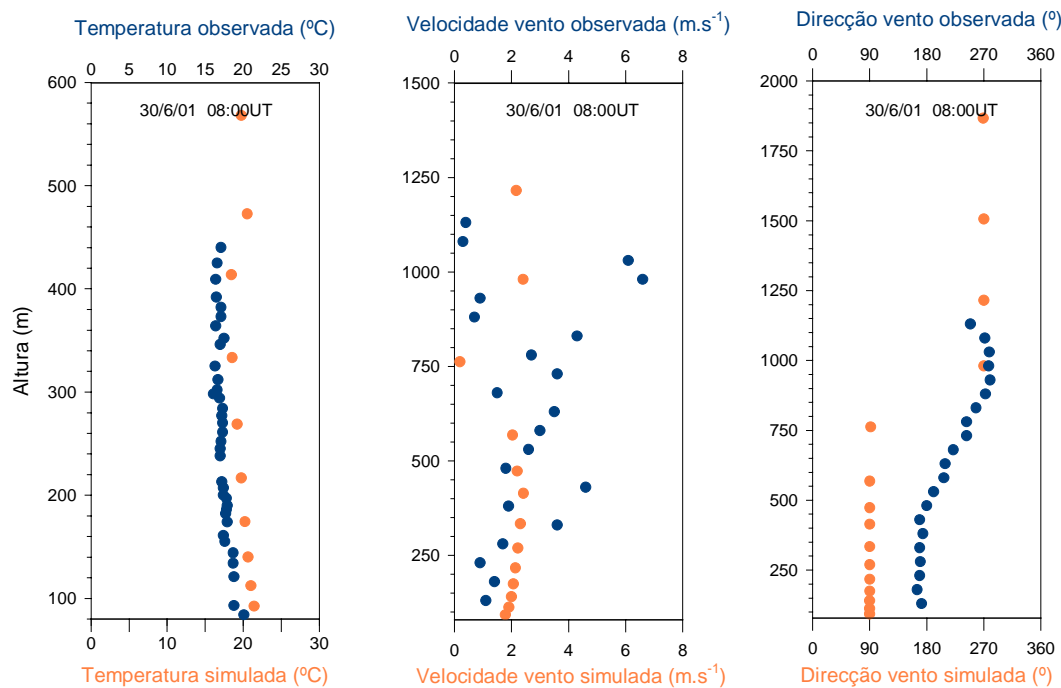


Figura B.5. Comparação entre os perfis verticais de temperatura, velocidade e direcção do vento, observados e simulados, para o dia 30 de Junho às 08 UTC, na estação de Sangalhos.

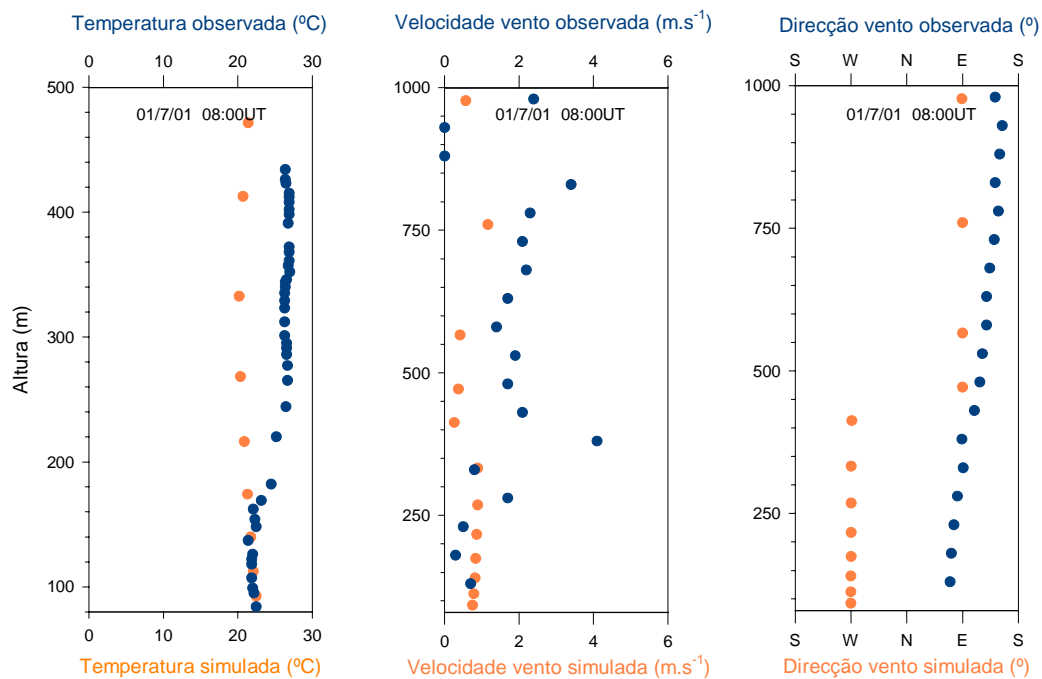


Figura B.6. Comparação entre os perfis verticais de temperatura, velocidade e direcção do vento, observados e simulados, para o dia 1 de Julho às 08 UTC, na estação de Sangalhos.

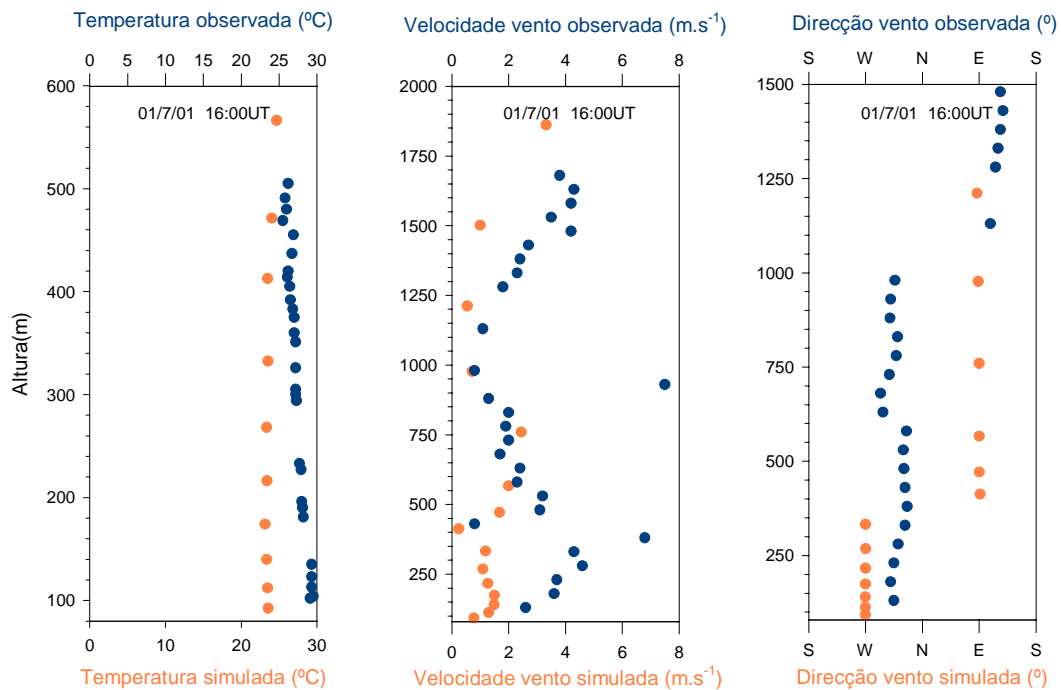


Figura B.7. Comparação entre os perfis verticais de temperatura, velocidade e direcção do vento, observados e simulados, para o dia 1 de Julho às 16 UTC, na estação de Sangalhos.

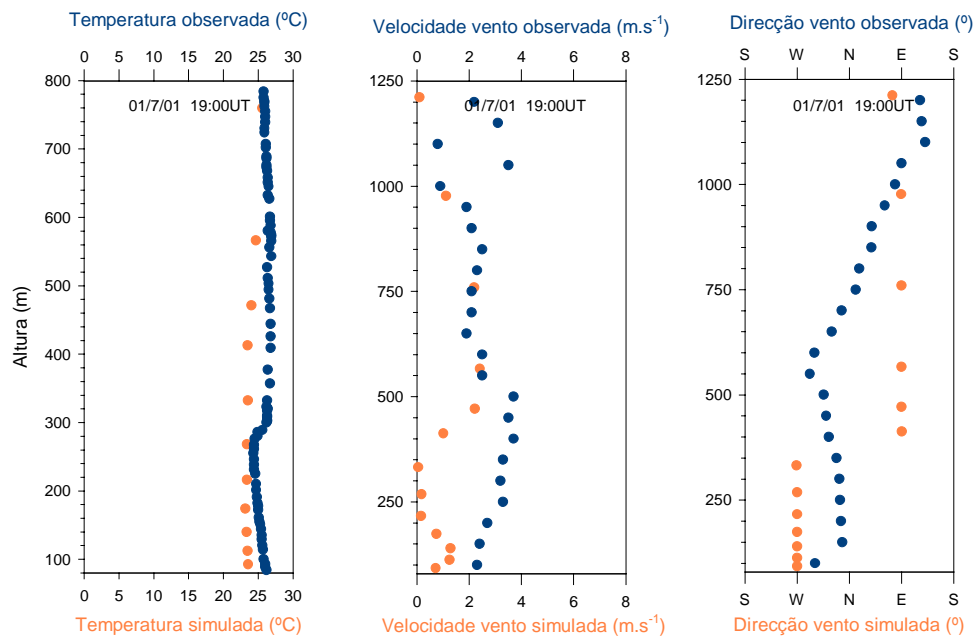


Figura B.8. Comparação entre os perfis verticais de temperatura, velocidade e direcção do vento, observados e simulados, para o dia 1 de Julho às 19 UTC.

Anexo C

Resultados das simulações efectuadas com o Sistema MAR-IV

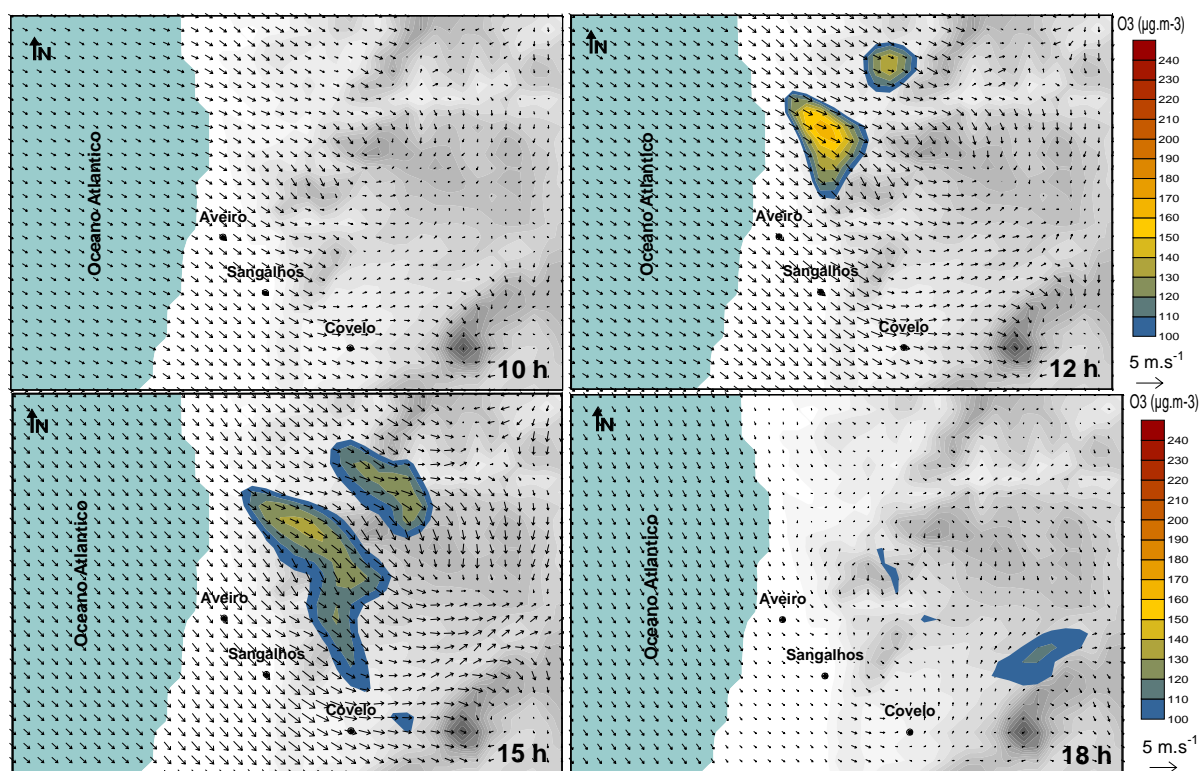


Figura C.1. Campos de vento e concentração de ozono obtidos durante a simulação do dia 30 de Junho, para as 10, 12, 15 e 18 UTC.

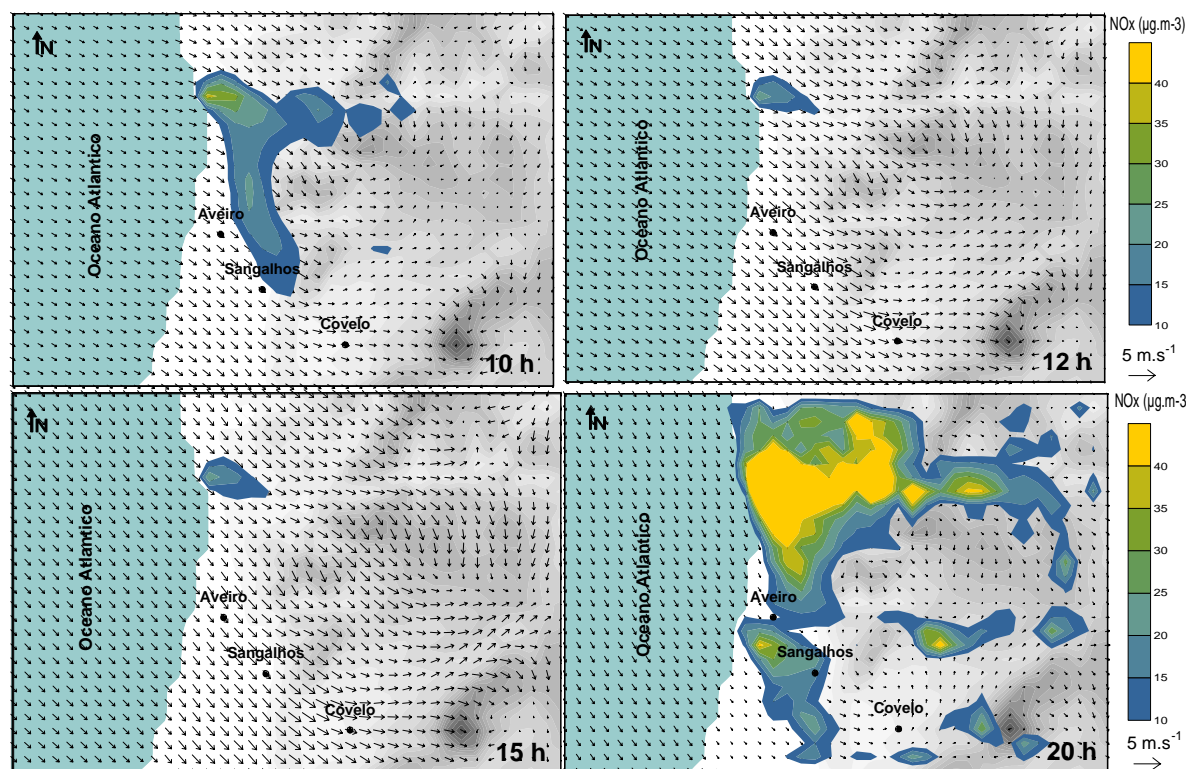


Figura C.2. Campos de vento e concentração de NO_x obtidos durante a simulação do dia 30 de Junho, para as 10, 12, 15 e 20 UTC.

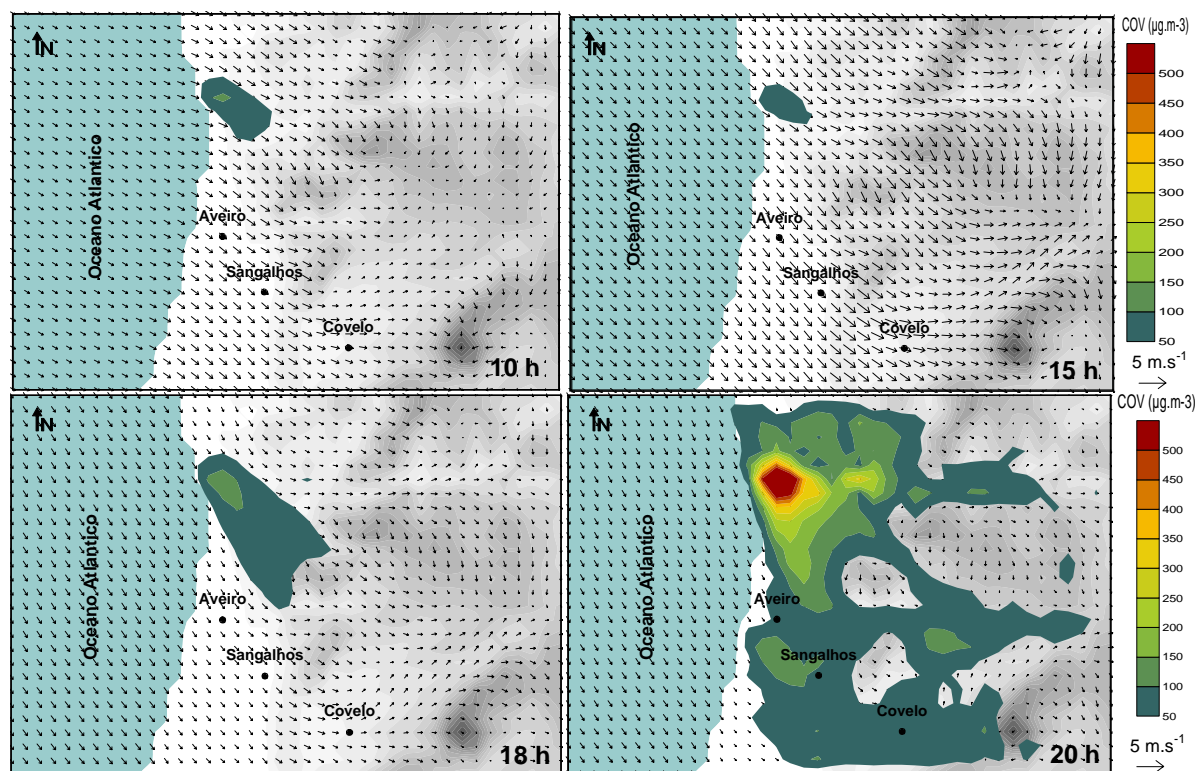


Figura C.3. Campos de vento e concentração de COV obtidos durante a simulação do dia 30 de Junho, às 10, 15, 18 e 20 UTC.

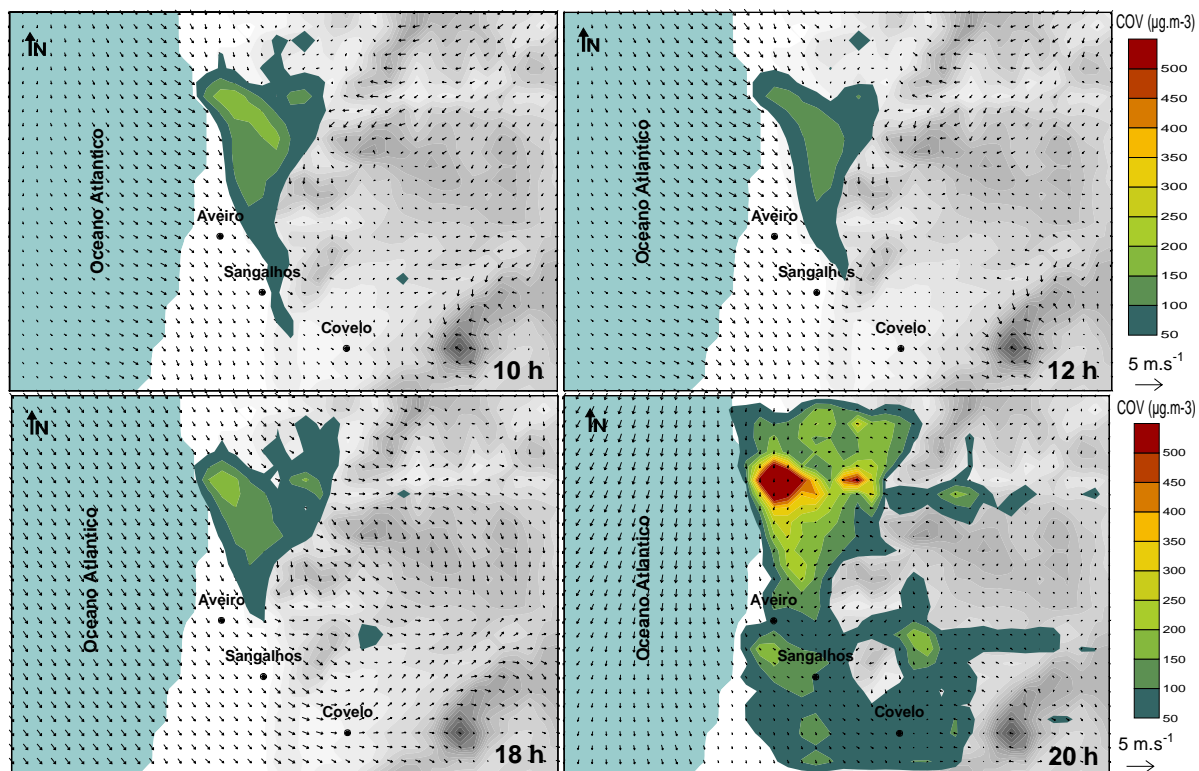


Figura C.4. Campos de vento e concentração de COV obtidos durante a simulação do dia 1 de Julho, para as 10, 12, 18 e 20 UTC.